O. A. REUTOV

PROBLEME TEORETICE ALE CHIMIEI ORGANICE

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
1964

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚA LA EDIȚIA ROMÎNEASCĂ

În prezenta ediție s-au introdus modificări și completări, care reflectă principalele lucrări apărute în ultimii ani referitoare la problemele teoretice fundamentale ale chimiei organice.

A fost modificat în special capitolul întîi, introductiv, cît și paragrafele referitoare la mecanismele reacțiilor de substituție la atomul de carbon saturat, la reacțiile radicalilor liberi și la transpoziții; s-a scris din nou capitolul despre proprietățile de acid-bază ale compușilor organici.

Cititorul va recunoaște ușor că amploarea problemelor tratate în carte este determinată de necesitatea unor delimitări. Astfel, de exemplu, în carte se discută în special acele tipuri de reacții omogene, al căror studiu a contribuit la apariția concepțiilor teoretice moderne ale chimiei organice.

La discutarea problemelor de structură atenția a fost concentrată asupra moleculelor în stare normală.

Sînt foarte recunoscător colegilor romîni, care au contribuit la apariția cărții în limba romînă.

Consider o datorie plăcută să-mi exprim recunoștința față de prof. Zugrăvescu, care a avut ideea traducerii acestei cărți.

Sînt deosebit de recunoscător tov. acad. C. D. Nenițescu, care a contribuit la editarea cărții și a avut bunăvoința să revadă manuscrisul.

O. A. REUTOV

Scanned with OKEN Scanner

TABLA DE MATERII

Pag.

Cap. I. TEORIA STRUCTURII CHIMICE 11
Bazele teoriei structurii 11
Stadiul actual al teoriei structurii chimice 20
Metode fizice de cercetare a compușilor organici 20
Concepțiile electronice în chimia organică 40
Introducere 40
Tipurile de legături chimice 43
Concepțiile mecanic-cuantice despre structura învelișului electronic al atomului de carbon 56
Structura electronică a legăturilor carbon—carbon simple și multiple.... 59
Concepțiile moderne asupra structurii chimice a moleculelor și asupra reactivității lor 64
Despre teoria rezonanței electronice 81

Cap. II. SUBSTITUȚIA LA ATOMUL DE CARBON SATURAT..... 103
Noțiunea de stare de tranziție 103
Clasificarea reacțiilor de substituție 106
Substituția nucleofilă 107
Substituția homolitică 134
Substituția electrofilă 142

Cap. III. REACȚII DE ELIMINARE 164
Mecanismul bimolecular 165
Mecanismul unimolecular..... 167
Factorii care influențează raportul între reacțiile de substituție și reacțiile de eliminare 170
Sensul reacțiilor de eliminare..... 174
Stereochimia reacțiilor de eliminare 181

Cap. IV. ADIȚIA LA COMPUȘII NESATURAȚI 192
Adiția la legăturile carbon—carbon duble și triple (C=C și C≡C)..... 192
Adiția electrofilă la compușii nesaturați 193
Adiția electrofilă a halogenilor 193
Mecanismul adiției electrofile în doi timpi 193
Cinetica reacțiilor de adiție electrofilă 197

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

Stereochimia reacţiilor de adiţie electrofilă 199
Influenţa radicalilor legaţi de atomii de carbon nesaturaţi asupra vitezei reacţiilor de adiţie electrofilă 205
Adiţia electrofilă a hidracizilor 208
Cinetica şi stereochimia reacţiilor de adiţie a hidracizilor la legăturile multiple carbon—carbon 214
Adiţia la compuşi cu duble legături conjugate carbon — carbon 218
Adiţia sărurilor de metale grele la compuşii etilenici 221
Adiţia sărurilor de metale grele la hidrocarburile acetilenice 227
Adiţia nucleofilă la compuşii nesaturaţi 229
Adiţia radicalică la compuşii nesaturaţi 237
Adiţia radicalică a halogenilor 237
Stereochimia adiţiei radicalice (homolitice) a halogenilor 239
Adiţia radicalică a acidului bromhidric 241
Adiţia bisulfiţilor şi tiolilor la olefine 245
Adiţia radicalică a derivaţilor halogenaţi ai hidrocarburilor la olefine .. 247
Adiţia alcoolilor, aldehidelor şi cetonelor 248
Orientarea reacţiilor de adiţie radicalică 250
Adiţia metalelor alcaline la olefine 252
Polimerizarea olefinelor 255
Mecanismul polimerizării izobutenei 255
Mecanismul polimerizării stirenului 257
Influenţa structurii olefinelor asupra capacităţii lor de polimerizare 261
Alchilarea parafinelor cu olefine 268
Adiţia la dubla legătură carbon—oxigen 272
Mecanismul adiţiei reactanţilor nucleofili 274
Influenţa radicalilor legaţi de grupa carbonil asupra reactivităţii acesteia .. 276
Adiţia reactanţilor nucleofili în prezenţa catalizatorilor 280
Adiţia radicalică la grupa carbonil 287

Cap. V. RADICALI LIBERI 290
Scurt istoric 290
Radicalii triarilmetil 291
Cauzele formării şi stabilităţii radicalilor liberi triarilmetil 294
Radicalii liberi ai azotului şi oxigenului 299
Despre radicalii liberi organo-metalici 302
Radicali liberi alifatici în fază gazoasă 302
Radicali liberi aromatici în fază gazoasă 303
Radicali liberi în fază lichidă 304
Ipoteza asupra apariţiei radicalilor liberi cu viaţă scurtă în soluţie 304
Descompunerea combinaţiilor organo-metalice 305
Descompunerea termică şi fotochimică a compuşilor organo-metalici din seria alifatică 305
Descompunerea termică a compuşilor organo-metalici din seria aromatică .. 306
Descompunerea fotochimică a compuşilor organo-metalici din seria aromatică 309
Interacţiunea halogenurilor de alchil cu metalele 310
Descompunerea termică a peroxizilor de acil 315

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

Descompunerea termică a peroxizilor aromatici 318
Descompunerea tetraacetatului de plumb 321
Obţinerea electrolitică a radicalilor liberi 322
Reacţia Kolbe 322
Electroliza compuşilor organo-metalici din seria alifatică 322
Reducerea catodică a compuşilor carbonilici 323
Obţinerea radicalilor aril prin electroliză 324
Reacţia diazometanului cu halogenurile diferitelor elemente 324
Descompunerea azo- şi diazoderivaţilor 329
Descompunerea arilazotriarilmetanilor 329
Descompunerea diazoacetaţilor 329
Descompunerea clorurilor de arildiazoniu 330
Descompunerea diazoderivaţilor şi a sărurilor duble de diazoniu, ducînd la formarea compuşilor organo-metalici 333
Descompunerea fluoboraţilor de arildiazoniu 339
Descompunerea sărurilor de iodoniu 341
Reacţiile homolitice ale compuşilor organo-metalici iniţiate de catalizatori .. 342

Cap. VI. ESTERIFICAREA ŞI HIDROLIZA 348

Mecanismul reacţiei de esterificare 348
Hidroliza acidă a esterilor 352
Hidroliza alcalină a esterilor 356
Acizii şi derivaţii lor ca agenţi de acilare 358
Împiedicări sterice în reacţia de esterificare-hidroliză 360

Cap. VII. REACŢIILE DE SUBSTITUŢIE LA ATOMUL DE CARBON NESATURAT 363

Cap. VIII. SUBSTITUŢIA ÎN SERIA AROMATICĂ 376

Noţiunea de aromaticitate 380
Compuşi aromatici care nu conţin nucleu benzenic, dar care au o configuraţie electronică „benzoidă“ 380
Alţi compuşi aromatici 384
Substituţia nucleului benzenic 387
Teoria substituţiei nucleului benzenic 389
Substituţia radicalică a nucleului benzenic 391
Rolul factorilor polari 397
Substituţia electrofilă a nucleului benzenic 398
Diferite reacţii de substituţie electrofilă 411
Substituţia nucleofilă a nucleului benzenic 424
Reacţii de substituţie nucleofilă ce decurg cu formarea intermediară a dehidrobenzenului (ciclohexadieninei) 430
Orientarea în nucleul benzenic şi planaritatea moleculei 431

Cap. IX. TRANSPOZIŢII MOLECULARE 435

Transpoziţii în seria alifatică 435
Transpoziţii nucleofile în seria alifatică 435
Transpoziţii electrofile în seria alifatică 467

Scanned with OKEN Scanner

	Pag.
Transpoziţii în seria aromatică	475
Transpoziţii electrofile în seria aromatică	475
Transpoziţii nucleofile în seria aromatică	484
Transpoziţii aromatice intramoleculare	486
Transpoziţiile radicalilor liberi	494
Cap. X. TAUTOMERIE ŞI DUBLĂ REACTIVITATE	500
Tautomeria	500
Apariţia şi dezvoltarea noţiunii de tautomerie	500
Despre limita între tautomerie şi izomerie	504
Mecanismul şi tipurile de transformări tautomere	504
Cataliza transformărilor prototropice prin acizi şi baze	511
Mecanismul transformărilor prototropice	514
Mecanismul transformărilor anionotropice	516
Dubla reactivitate şi tautomeria	518
Cauzele existenţei dublei reactivităţi	518
Echilibrul tautomer	527
Dubla reactivitate a substanţelor tautomere cu echilibru puternic deplasat	531
Factorii care determină mersul reacţiilor cu sau fără transferul centrului de reacţie	534
Anexă	537
Bibliografie	554

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL I

TEORIA STRUCTURII CHIMICE

BAZELE TEORIEI STRUCTURII

Apariția și dezvoltarea teoriei structurii chimice. La mijlocul secolului trecut în chimia organică s-a acumulat un vast material experimental. Problemelor teoretice li se acorda însă o atenție foarte mică iar concepțiile teoretice existente erau unilaterale, incapabile să explice multe fapte cunoscute și cu atît mai puțin să prevadă fapte și fenomene noi. Rămînerea în urmă a teoriei frîna dezvoltarea științei.

Starea de spirit răspîndită în acea vreme printre chimiști a fost formulată plastic de Wöhler. El scria: „Astăzi chimia organică poate dezorienta pe oricine. Ea îmi apare ca o pădure seculară plină de lucruri miraculoase, un desiș fără ieșire, fără sfîrșit, în care nu te încumeți să pătrunzi".

Problemele arzătoare ale chimiei organice necesitau un răspuns grabnic la următoarea întrebare: moleculele sînt o acumulare dezordonată de atomi reținuți prin forțe de atracție sau reprezintă particule cu o anumită arhitectură, avînd o structură determinată, care se poate stabili prin cercetarea proprietăților substanței. Teoria tipurilor a lui Gerhardt, care fusese admisă cu unele rezerve de majoritatea chimiștilor, nu putea să soluționeze principial problema structurii moleculelor declarînd-o „lucru în sine", incognoscibil. Cu toate acestea în jurul anului 1860 în chimia organică s-au acumulat destule fapte și generalizări, care ar fi putut servi ca bază pentru rezolvarea problemei structurii moleculelor. Așa de exemplu, pe baza experienței, teoria radicalilor a stabilit cu certitudine că în reacțiile chimice unele grupe de atomi trec nemodificate din molecula substanței inițiale în molecula combinației ce se formează. Pe de altă parte, teoria tipurilor a adus o contribuție importantă la studiul acelor părți ale moleculelor care se modifică în timpul reacției și într-o anumită măsură, a explicat cauzele acestor modificări. Foarte importantă a fost descoperirea valențelor elementelor de către S. Frankland (1825—1899).

Cercetînd compoziția combinațiilor organo-metalice, Frankland a găsit în anul 1853 că fiecare metal formează combinații cu un număr strict determinat de radicali; acest număr reprezintă tocmai valența metalului respectiv. Au fost obținute următoarele combinații

CH_3Na	$(CH_3)_2Hg$	$(CH_3)_3Al$	$(CH_4)_4Sn$
metil-sodiu	dimetil-mercur	trimetil-aluminiu	tetrametil-staniu

În urma acestei descoperiri a devenit clar că atomii se pot combina pentru a forma molecule numai în raporturi determinate de valența lor. În speță, A. Kekulé (1829—1896) a stabilit că atomul de carbon este tetravalent (1857).

Descoperirea valenței a dus, în mod nemijlocit, la ideea că moleculele au o structură determinată. Rămînea neclară problema, în ce mod se poate determina această structură.

Ch. Gerhardt (1816—1856) fondatorul teoriei tipurilor, precum și urmașii săi considerau că structura moleculelor nu poate fi stabilită prin cercetarea reacțiilor substanțelor, întrucît în timpul reacției molecula se transformă în altă moleculă. După părerea lor, studiind proprietățile chimice ale substanței, se poate stabili trecutul și viitorul ei dar nu și prezentul *).

Este adevărat, că ei admiteau că metodele fizice de cercetare vor permite în viitor să se determine structura moleculelor. Însă în acea vreme metodele fizice erau atît de slab dezvoltate, încît punerea problemei în acest fel echivala cu renunțarea la cercetarea structurii moleculelor.

O epocă nouă a început în chimia organică o dată cu apariția teoriei structurii chimice; în crearea și fundamentarea acestei teorii rolul principal revine marelui savant rus Alexandr Mihailovici Butlerov (1828—1886).

A. M. Butlerov a luat poziție împotriva tezei fundamental agnostice a teoriei tipurilor, referitoare la incognoscibilitatea structurii moleculelor; el a arătat că în moleculă există o anumită așezare a atomilor, deci o anumită structură chimică. Mai departe Butlerov a dovedit că structura moleculei unei substanțe poate fi determinată prin cercetarea proprietăților chimice ale acesteia și invers, dacă se cunoaște structura, se pot prevedea multe proprietăți ale combinației. Butlerov și-a fundamentat teza nu numai cu ajutorul materialului experimental existent, dar pe baza ei a putut prevedea posibililitatea existenței unor noi substanțe, care ulterior au fost descoperite de el și de alți chimiști. Butlerov s-a situat ferm pe poziție materialistă, arătînd că un cercetător al naturii, cercetînd materia, este capabil să cunoască structura internă a moleculei.

Butlerov a formulat ideea fundamentală a teoriei sale în 1861, în articolul „Cu privire la structura chimică a substanțelor". El scria: „Pornind de la ideea că fiecare atom c h i m i c **) care intră în compoziția unui corp, participă

*) Conform acestui punct de vedere, cercetarea proprietăților chimice ale substanțelor, de exemplu ale nitrobenzenului, poate duce la următoarea imagine despre natura acestui compus: nitrobenzenul este o substanță care se obține prin acțiunea amestecului nitrant asupra benzenului („trecutul nitrobenzenului") și care se transformă prin reducere în anilină („viitorul nitrobenzenului"). Firește că din acest punct de vedere s-ar putea da și o mulțime de alte definiții ale nitrobenzenului, de exemplu, ca substanță ce se obține din nitrozobenzen prin oxidare și care se transformă prin nitrare în m-dinitrobenzen etc. De aici a apărut necesitatea de a se reprezenta una și aceeași substanță prin mai multe formule de reacție tipice. Problema despre modul cum este construită una sau alta dintre molecule, nu se punese de loc cu această ocazie.

**) Pentru a înțelege de ce A. M. Butlerov vorbește despre un atom „chimic" trebuie să se țină seama că la jumătatea secolului al XIX-lea fizicienii și chimiștii vorbeau despre o ipoteză atomică și nu despre o teorie atomică. Existența atomilor fizici (în sensul acestei ipoteze) nu era încă dovedită. A. M. Butlerov considera ipoteza atomică ca „probabilă" și, contrar părerilor lui Gerhardt și Kolbe, și-a exprimat convingerea că în viitor se va putea determina așezarea spațială a atomilor în particule. Considerînd însă că în stadiul de atunci al științei era im-

la formarea acestuia cu o anumită cantitate de forţă chimică (afinitate) pe care o posedă, eu denumesc structură chimică repartiţia acţiunii acestei forţe, datorită căreia atomii chimici ce se influenţează direct sau indirect între ei, se combină într-o particulă chimică" [1].

Stabilind noţiunea de structură chimică, A. M. Butlerov dă o nouă definiţie a naturii substanţei: „natura chimică a unei particule compuse este determinată de natura elementelor care o compun, de numărul lor şi de structura lor chimică [2].

Această teză principial nouă pentru acea vreme, a stat la baza întregii dezvoltări ulterioare a chimiei organice; aceasta înseamnă că structura chimică a unei substanţe poate fi determinată pe baza transformărilor ei, iar proprietăţile chimice ale substanţei (reactivitatea) pot fi prevăzute pe baza structurii chimice. A. M. Butlerov arată că pentru determinarea structurii chimice se pot folosi toate tipurile de reacţii: combinare (sinteză), descompunere (analiză) şi dublu schimb (substituţie). Butlerov considera, pe drept cuvînt, că stabilirea structurii chimice va fi posibilă numai atunci cînd radicalii moleculelor care nu sînt angajaţi direct, îşi vor menţine structura lor chimică (adică nu vor suferi transpoziţii). Concepţia lui Butlerov asupra importanţei formulelor de structură reiese din tezele teoriei structurii chimice asupra relaţiei dintre proprietăţile chimice ale combinaţiei şi structura ei.

El considera că o combinaţie poate avea o singură formulă de structură şi că în viitor, cînd se va lămuri în întregime relaţia dintre proprietăţi şi structură, formula combinaţiei va trebui să reflecte toate proprietăţile ei.

O dată cu apariţia teoriei structurii chimice, chimia organică a ieşit din labirintul formulelor tipice; i s-a indicat calea pentru cunoaşterea structurii interne a moleculelor; a apărut o bază teoretică pentru înţelegerea proceselor chimice, pentru prevederea noilor căi de sinteză.

Teoria structurii chimice a dat posibilitate chimiştilor să conducă cercetările experimentale în mod conştient urmărind un scop bine determinat. Sub acest aspect, Butlerov însuşi a fost un pionier sintetizînd pentru prima oară un alcool terţiar — trimetilcarbinolul, după un plan dinainte stabilit. Ulterior, conducîndu-se după teoria structurii, Butlerov a sintetizat şi alţi alcooli terţiari.

Un succes remarcabil al teoriei structurii chimice a fost explicarea fenomenului *izomeriei*, descoperit în primul sfert al secolului trecut.

După cum se ştie, la sfîrşitul secolului al XVIII-lea s-a stabilit legea proporţiilor definite, conform căreia fiecare substanţă are o compoziţie definită, constantă. Timp de cîteva decenii s-a considerat că şi reciproca acestei legi este valabilă, presupunîndu-se că numai o singură substanţă poate avea o anumită compoziţie dată. Prin cercetarea unei serii de substanţe organice s-a dovedit că această concepţie este greşită. În 1823 Liebig (1803—1873), cercetînd sarea de argint a acidului fulminic, a stabilit că fulminatul de argint are

---

posibil să se determine aşezarea spaţială a atomilor, A. M. Butlerov prefera să vorbească despre atomi chimici sau despre cele mai mici cantităţi de elemente care intră în compoziţia moleculelor. În acest mod A. M. Butlerov a putut evita multe din contradicţiile care au fost admise de alţi chimişti (Kekulé, Gerhardt, Kolbe).

Scanned with OKEN Scanner

o formulă identică cu a izocianatului de argint, obținut în 1822 de Wöhler (1800—1882), avînd proprietăți net deosebite.

Acest fapt remarcabil nu a rămas decît scurt timp un fenomen izolat; curînd s-au descoperit multe alte substanțe cu compoziție identică, dar cu proprietăți diferite. În 1830 acest fenomen a fost denumit la propunerea lui J. Berzelius (1799—1848) izomerie (în limba greacă — alcătuit din părți identice), iar substanțele, la care s-a observat acest fenomen izomeri. În decurs de aproape patru decenii fenomenul de izomerie nu a putut fi explicat în mod satisfăcător. Această explicație a devenit posibilă abia după crearea teoriei structurii chimice.

După cum s-a arătat mai sus, conform teoriei structurii chimice natura unei substanțe este determinată nu numai de caracterul și numărul atomilor care intră în compoziția moleculei acesteia ci și de structura ei chimică. De aici decurge în mod evident posibilitatea existenței unor substanțe cu compoziție și greutate moleculară identică, dar cu proprietăți cu totul diferite din cauza deosebirii în structura lor chimică. Prin urmare deosebirea între structura chimică a izomerilor a devenit o explicație firească și simplă a fenomenului izomeriei.

Trebuie remarcat că A. M. Butlerov a descoperit și a explicat prima dată fenomenul de izomerie dinamică care constă în aceea că, în anumite condiții, doi sau mai mulți izomeri se transformă ușor unul în celălalt (astăzi acest fenomen se numește tautomerie).

Problema izomeriei a constituit o piatră grea de încercare pentru tînăra teorie a structurii chimice, care a rezolvat-o în mod strălucit.

O caracteristică importantă a teoriei lui A. M. Butlerov este faptul că el nu considera molecula ca un fel de schelet în care diferiții atomi sînt legați sub forma unui edificiu rigid, fără viață. În această privință Butlerov scria: „...astăzi noi considerăm o combinație chimică nu ca ceva mort, imobil; dimpotrivă noi admitem că ea este animată de o mișcare permanentă, proprie celor mai mici particule, supuse unor interacțiuni în veșnică schimbare ce se însumează dînd un anumit rezultat mediu. Putem avea aici și schimbări permanente ale particulelor chimice care alcătuiesc masa substanței, dar toate acestea se reduc la o anumită stare medie a masei însăși. Într-un cuvînt, avem întotdeauna de a face cu o anumită stare de echilibru dinamic. Din acest punct de vedere dinamic asupra naturii combinației chimice și asupra reacțiilor chimice, putem explica ușor acele fenomene care din punctul anterior de vedere nu puteau fi de loc înțelese. Este suficient să dăm ca exemplu disocierea, ușurința cu care explicăm astăzi reacțiile reversibile etc." [3].

Principiile clare, de necontestat, ale teoriei structurii chimice i-au asigurat în scurt timp recunoașterea unanimă.

Cu toate acestea au apărut unele tendințe de a se trece sub tăcere meritele lui A. M. Butlerov și de a considera drept creatori ai teoriei structurii pe Kekulé și Couper.

Numai la cîțiva ani de la crearea teoriei structurii chimice, A. M. Butlerov a trebuit să-și apere prioritatea față de cîțiva chimiști străini, care la început nu au recunoscut și nu au înțeles teoria lui, dar care ulterior au încercat să-și atribuie cinstea enunțării principalelor teze ale acestei teorii.

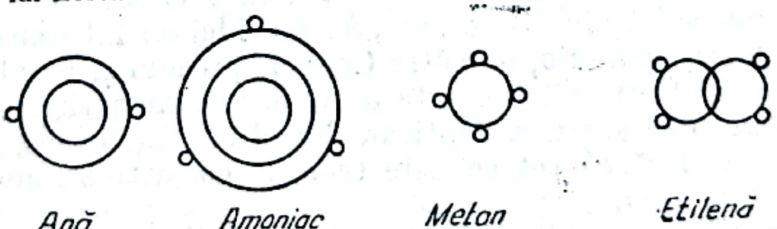
Scanned with OKEN Scanner

În 1867, în „Notă asupra călătoriei în străinătate“ Butlerov scria: „În timpul ultimei mele călătorii în străinătate, în anul 1861, care a durat cinci luni am publicat și am prezentat la Congresul medicilor și naturaliștilor germani articolul „Cu privire la structura chimică a substanțelor“. De atunci m-am condus permanent după principiul structurii chimice în toate operele și lucrările mele. Unele consecințe au fost expuse mai amănunțit în articolul meu „Cu privire la explicarea unor cazuri de izomerie“, iar ulterior am pus această teorie la baza manualului meu de chimie organică. Faptele descoperite de mine în ultimii ani și diferitele descoperiri ale celorlalți chimiști au confirmat valabilitatea concepțiilor mele (izomerul prevăzut al acidului diglicolamidic și anume acidul diglicolaminic a fost găsit de Heinz; existența hidrocarburilor saturate izomere cu structură stabilită dinainte a fost demonstrată prin experiențele mele și ale lui Friedel; explicarea acțiunii combinațiilor organice ale zincului asupra esterilor oxalici, pe care am dat-o, bazîndu-mă pe principiul teoriei structurii chimice, a fost confirmată de Frankland, Duppo și alții). Toate acestea nu împiedică însă pe mulți savanți străini să nu recunoască în măsură suficientă contribuția pe care am adus-o la elaborarea ideilor dominante acum în știință și să prezinte adeseori ca ceva nou lucrări despre care eu am mai vorbit înainte“ [4].

În articolul „Cu privire la o nouă teorie chimică“ publicat în 1858, Couper (1831—1892) a propus o serie de formule de structură ale combinațiilor organice; unele din acestea au fost juste. Aceste formule erau lipsite însă de o bază experimentală; mai mult decît atît, Couper nici nu și-a pus problema posibilității verificării lor experimentale. Formulele sale se bazau pe interpretarea formală a noțiunii de valență și legătură dintre atomi, iar în parte, pe simplă intuiție. Astfel, ideile lui Couper nici nu pot fi denumite teorie.

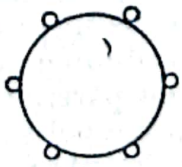
În 1861 Loschmidt (1821—1895) încearcă, de asemenea, să reprezinte combinațiile organice prin formule de constituție. Loschmidt aborda scrierea formulelor de constituție ca fizician, considerînd atomii ca cele mai mici particule materiale, ce se găsesc în interiorul sferei de acțiune a forțelor de atracție și de respingere. La apropierea atomilor, aceste forțe se echilibrează și diferiții atomi sînt reținuți unul lîngă celălalt, într-o anumită poziție de echilibru. Loschmidt notează arbitrar sferele de acțiune ale forțelor atomice prin cercuri (de exemplu. atomii de carbon și hidrogen prin cercuri simple, atomii de oxigen prin cercuri duble, atomii de azot prin cercuri triple).

Formulele lui Loschmidt au următorul aspect



Apă Amoniac Metan Etilenă

Fără a încerca să-și facă o idee despre modul în care se leagă cei șase atomi de carbon în molecula benzenului, Loschmidt notează nucleul benzenic prin simbolul



Benzen

Spre deosebire de Couper la alegerea formulelor Loschmidt avea uneori în vedere nu numai valența („polența", după expresia lui) ci și unele considerațiuni chimice. În ansamblu însă, metoda lui Loschmidt pentru deducerea formulelor era abstractă și adeseori speculativă. Fără a dispune de date chimice, Loschmidt a încercat să deducă formulele unor substanțe complicate, ca indigoul, acidul uric etc. Desigur că formulele deduse erau greșite. Cu toate că multe din formulele propuse de Loschmidt pentru combinațiile organice s-au dovedit juste, lucrarea sa a rămas aproape neobservată de chimiștii timpului și nu a exercitat nici o influență asupra dezvoltării teoriei chimiei organice.

O contribuție importantă la crearea teoriei structurii a avut marele chimist german A. Kekulé. El a introdus tipul metanului, a propus formula cunoscută a benzenului, a stabilit tetravalența carbonului și a emis totodată o serie de idei juste cu privire la legăturile dintre atomi, exprimîndu-le prin formule grafice. Kekulé nu a rămas însă consecvent ideilor sale, nici chiar după 1861. Astfel, al doilea volum al manualului său, apărut în 1863, a fost alcătuit tot pe baza teoriei tipurilor. Kekulé nu a atribuit formulelor sale semnificația unor formule de structură, deoarece el tindea să exprime prin formule numai reactivitatea.

Ca și alți adepți ai teoriei tipurilor, Kekulé nu reprezenta o substanță printr-o singură formulă, ci prin cîteva formule tipice. De exemplu, pentru a arăta transformările posibile ale acidului acetic, Kekulé propunea ca acesta să fie reprezentat prin opt formule.

Prin urmare, deși concepțiile lui Kekulé erau apropiate de noile concepții asupra structurii, el nu a reușit să respingă în întregime concepțiile teoriei tipurilor.

Prioritatea lui A. M. Butlerov în crearea teoriei structurii chimice și importanța teoriei însăși au fost dovedite în mod categoric în 1867 de marele savant rus D. I. Mendeleev, cu ocazia prezentării lui A. M. Butlerov la Universitatea din Petersburg. Mendeleev scria că Butlerov, studiind transformările chimice, „tinde să pătrundă în însăși esența cauzelor care leagă diferitele elemente într-un tot întreg, care conferă fiecărui element capacitatea independentă de a intra într-un anumit număr de reacții și atribuie deosebirile în proprietăți, deosebirilor în modul de legare a elementelor" [5].

În continuare Mendeleev scria: „Aceste idei se întrezăreau și înainte; ele au fost expuse, sporadic, de către Couper, precum și de alții care nu admiteau teoriile lui Gerhardt; aceasta se vede din memoriile unor savanți ca de pildă Kekulé, dar acești savanți au dovedit în mod clar, că nu cred în nimic, că ei consideră că tot ce este teoretic constituie numai unul dintre procedeele sistematicii.

Merită o atenție deosebită atitudinea critică adoptată de Butlerov față de teoria pe care a creat-o. Pentru a putea aprecia poziția justă a lui Butlerov față de opera vieții sale, teoria structurii chimice, este suficient să amintim îndîrjirea cu care primea Berzelius încercările altor savanți de a critica ipoteza sa electrochimică; el avea o atitudine „agresivă" față de descoperirea noilor fapte, care erau în dezacord cu părerile sale.

A. M. Butlerov scria: „... nu pot să nu observ că concluziile la care duce principiul structurii chimice concordă în mii de cazuri cu experiența. Firește, ca și în orice teorie, există și aici lipsuri, imperfecțiuni, se întîlnesc fapte care

Scanned with OKEN Scanner

nu corespund riguros noțiunii de structură chimică. Este de dorit înmulțirea tocmai a acestor fapte deoarece faptele ce nu se pot explica prin teoriile existente sînt cele mai prețioase pentru știință; lămurirea lor trebuie să ducă la dezvoltarea științei în viitorul apropiat" [6] [*Sublinierea mea — O. R.*].

În alt loc A. M. Butlerov arăta: „Cel ce este pătruns de convingerea zadarnică în infailibilitatea teoriilor sale științifice, se întoarce de fapt de la știință la credința oarbă, adică tocmai la acel lucru împotriva căruia credea că luptă". Și mai departe „...credința oarbă în infailibilitatea teoriilor științifice duce la un scepticism antiștiințific, nejustificat prin nimic și împiedică adeseori observarea noilor adevăruri ce se găsesc în afara domeniului teoriilor favorite" [7]. Această apreciere clară, dialectică, critică a teoriei sale ar putea face cinste oricărui savant din vremurile noastre.

În dezvoltarea ei ulterioară teoria structurii chimice s-a îmbogățit cu o serie de noi teze, printre care trebuie menționate în primul rînd teoria stereochimică a lui J. Van't Hoff (1852—1911) și J. Le Bel (1847—1930) și concepțiile electronice în chimia organică.

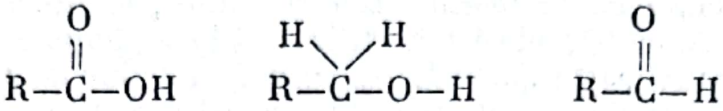
Teoria structurii chimice a permis sistematizarea științifică a materialului experimental al chimiei organice, a explicat legile sale cele mai importante și a făcut posibilă prevederea de fapte noi. Teoria structurii chimice a devenit o bază științifică pentru crearea chimiei organice moderne.

Problema influenței reciproce a atomilor în molecule. În chimia organică se cunoaște un număr foarte mare de fenomene care dovedesc neîndoielnic că atomii sau grupele de atomi din molecule se influențează reciproc. Acest fenomen poate avea loc fie între atomii legați direct, fie între atomii legați indirect. Influența reciprocă a atomilor legați direct poate fi demonstrată luînd ca exemplu tetraclorura de siliciu $SiCl_4$ și tetraclorura de carbon CCl_4. Atomii de clor din aceste combinații se deosebesc net prin reactivitatea lor. Așa de exemplu, sub acțiunea apei, clorul din $SiCl_4$ se substituie ușor cu hidroxil, în timp ce clorul din CCl_4 nu poate fi substituit cu hidroxil în aceste condiții. Această deosebire se datorește influenței diferite pe care o exercită siliciul și carbonul asupra atomilor de halogen legați direct de ei. La rîndul lor, atomii de clor exercită o anumită influență asupra atomilor de carbon și de siliciu.

Influența reciprocă se exercită și între atomii legați indirect. De exemplu, hidrogenul din acidul cianhidric H—C≡N se deosebește sensibil prin caracterul său chimic de hidrogenul din metan $H-C\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}$, deși în ambele cazuri el este legat direct de carbon. În acest caz, modificarea caracterului hidrogenului se datorește influenței diferite a atomilor legați cu el prin intermediul atomului de carbon (atomul de azot, respectiv atomii de hidrogen).

Firește că, dacă se compară numai două substanțe, nu se poate urmări influența reciprocă pe care o exercită atomii unul asupra celuilalt. Astfel, prin compararea H—CN și $H-CH_3$ se constată numai influența atomului de azot în primul caz, și a atomilor de hidrogen în cel de-al doilea caz, asupra caracterului chimic al atomului de hidrogen legat indirect de acești atomi. Rămîne

nerezolvată problema modului în care atomul de hidrogen studiat influențează la rîndul său atomul de azot din HCN și ceilalți atomi de hidrogen din CH_4. Pentru a scoate în evidență reciprocitatea influenței atomilor sau grupelor de atomi trebuie să se compare un număr mai mare de combinații. Pentru a demonstra, de exemplu, influența reciprocă între o grupă hidroxil și o grupă carboxil din molecula unui acid gras, trebuie să se compare cel puțin trei combinații : un acid, un alcool primar și o aldehidă



Dacă se compară acidul cu alcoolul primar, se poate constata că la trecerea de la alcool la acid, hidrogenul hidroxilului își modifică proprietățile caracteristice (ușurința de disociere, proprietatea de a fi substituit cu metale la tratare cu hidroxizi etc.). Această modificare se datorește înlocuirii în alcoolul primar a celor 2 atomi de hidrogen de la atomul de carbon de care este legat hidroxilul, printr-un atom de oxigen și, prin urmare, influenței grupei carbonil asupra grupei hidroxil. Pe de altă parte, dacă se compară aldehida cu acidul, se constată că înlocuirea atomului de hidrogen din aldehidă cu grupa hidroxil, modifică caracterul grupei carbonil; sub influența grupei hidroxil, această grupă devine mai puțin reactivă în acid (nu dă majoritatea reacțiilor caracteristice pentru grupa carbonil).

Problema influenței reciproce a atomilor, inclusiv a celor legați indirect, a fost pusă principial, pentru prima oară, de A. M. Butlerov.

După concepția lui Butlerov molecula nu constituie o totalitate de atomi individuali, legați mecanic între ei, ci un tot întreg, o entitate calitativ nouă, în care atomii legați chimic exercită o anumită influență unul asupra celuilalt.

Încă în 1861, definind noțiunea de structură chimică și de natura substanțelor A. M. Butlerov scria : „...dezvoltarea ulterioară a concepției exprimate aici va dovedi în ce măsură proprietățile chimice ale substanțelor depind de structura lor, în ce măsură este insuficientă regula formulată și ce influență reciprocă pot exercita doi atomi care se găsesc în interiorul aceleiași particule chimice, dar care nu acționează chimic direct unul asupra celuilalt“ [1].

Revenind în 1879 asupra acestei probleme, A. M. Butlerov arăta : „dacă hidrogenul și clorul, să presupunem cîte 2 atomi din fiecare, sînt legați de un atom de carbon, rezultă că ei nu depind unul de celălalt în măsura în care depind de carbon; între ei nu există acea interdependență, acea legătură care există în particula de acid clorhidric; atît clorul, cît și hidrogenul, depind de carbon, aproximativ la fel ca în particulele CH_4 și CCL_4. Rezultă oare de aici că în combinația CH_2Cl_2 nu există nici un fel de interdependență între hidrogen și clor? La această întrebare răspund categoric nu. Dimpotrivă, între ei există fără îndoială o anumită interdependență de altă natură însă incomparabil mai slabă decît în acidul clorhidric [8].

Problema influenței reciproce a atomilor a fost dezvoltată de elevul lui A. M. Butlerov, Vladimir Vasilievici Markovnikov (1838—1904), care a susținut

În 1869 celebra disertație cu tema „Materiale referitoare la problema influenței reciproce a atomilor în combinațiile chimice". V. V. Markovnikov scria [9]:

„Problema influenței pe care o exercită atomii elementari asupra sensului reacțiilor chimice ale unui corp compus face parte din cele mai actuale probleme ale chimiei moderne și, după cum se poate vedea, atrage din ce în ce mai mult atenția chimiștilor. Această problemă trebuia să se pună în mod firesc de îndată ce majoritatea chimiștilor și-au însușit teoria structurii chimice; ea este continuarea directă și constituie dezvoltarea acestei teorii".

Bazîndu-se pe un bogat material experimental, V. V. Markovnikov dă în dizertația sa formularea generală a legii influenței reciproce a atomilor.

„Dacă caracterul unui corp compus este determinat de natura și numărul părților sale componente, atunci la rîndul său, caracterul fiecărei părți elementare ce alcătuiește acel corp compus, este determinat de proprietățile elementului cu care se combină, și invers... Influența slăbește pe măsură ce aceste părți se îndepărtează una de alta, în procesul general al acțiunii chimice" [10].

O dată cu descoperirea și fundamentarea legii influenței reciproce a atomilor, V. V. Markovnikov a enunțat o serie de principii care s-au dovedit a fi foarte importante pentru dezvoltarea ulterioară a chimiei organice, atît din punct de vedere teoretic cît și practic. Printre ele se numără renumitele „reguli ale lui Markovnikov" referitoare la adiția hidracizilor și a acidului hipocloros la hidrocarburile nesaturate cu structură asimetrică (p. 208), regulă conform căreia un atom de hidrogen legat de un atom de carbon terțiar se substituie mai ușor decît unul legat de atomii de carbon secundari și primari, iar cel legat de un carbon secundar, se substituie mai ușor decît cel legat de un atom de carbon primar și regula potrivit căreia la halogenarea acizilor carboxilici se substituie cu halogen în primul rînd atomul de hidrogen din poziția α. Aceste reguli au fost confirmate în multe cazuri de V. V. Markovnikov pe cale experimentală.

Pentru chimia organică importanța concepțiilor lui V. V. Markovnikov referitoare la influența reciprocă a atomilor devine și mai evidentă dacă se ține seama de faptul că pe acea vreme problemele profund principiale pe care le-a ridicat nu erau de loc luate în considerație sau erau extrem de confuze.

Studiul problemei influenței reciproce a atomilor, stabilirea regulilor acestei influențe reciproce, explicarea mecanismelor după care se produce, oferă astăzi un material deosebit de interesant pentru înțelegerea mai profundă a structurii moleculelor și a cauzelor reactivității lor.

Principiile fundamentale și consecințele teoriei structurii chimice a lui A. M. Butlerov pot fi formulate succint, în modul următor:

1. Moleculele substanțelor se caracterizează printr-o anumită succesiune de legare a atomilor care, după A. M. Butlerov, se numește structură chimică.

2. Proprietățile chimice ale unei substanțe sînt determinate de compoziția și de structura chimică a moleculelor ei.

3. Deosebirea de structură chimică în cazul unor substanțe cu aceeași compoziție și greutate moleculară determină fenomenul de izomerie.

4. Deoarece în majoritatea cazurilor în diferite reacţii chimice nu se modifică toate părţile moleculei, ci numai unele din ele, cercetarea produşilor de transformare chimică a substanţei permite determinarea structurii acesteia.

5. Caracterul chimic (adică reactivitatea) atomilor care formează o moleculă se modifică în funcţie de ceilalţi atomi de care sînt legaţi în molecula respectivă. Această modificare a caracterului chimic se datoreşte, în special, influenţei atomilor legaţi direct; influenţa reciprocă a atomilor legaţi indirect se manifestă de obicei mult mai slab.

STADIUL ACTUAL AL TEORIEI STRUCTURII CHIMICE

METODE FIZICE DE CERCETARE A COMPUŞILOR ORGANICI *)

Conform principiului general al teoriei structurii, proprietăţile chimice ale substanţelor depind de structura chimică a moleculelor lor. Studiul proprietăţilor fizice ale substanţelor a arătat că şi acestea sînt în strînsă legătură cu structura moleculelor.

Metodele fizice constituie o completare preţioasă a metodelor chimice de cercetare a substanţelor. Folosirea metodelor fizice este foarte utilă mai ales în cazurile cînd utilizarea metodelor chimice pentru determinarea structurii substanţelor este grea sau imposibilă şi anume, atunci cînd nu poate fi înfăptuit principiul modificării minime a structurii în timpul reacţiilor chimice.

Metodele fizice dau rezultate foarte preţioase şi în cazurile cînd trebuie decelate deosebiri fine în natura legăturilor dintre atomii substanţei, natură ce determină diferenţieri caracteristice în ceea ce priveşte reactivitatea, aşa cum se observă de exemplu la moleculele aromatice şi la moleculele cu legături conjugate. În aceste cazuri succesul determinărilor fizice se datoreşte în primul rînd faptului că în timpul determinărilor molecula nu se schimbă, îşi păstrează structura.

În sfîrşit metodele fizice folosite ca o completare a celor chimice uşurează determinarea structurii combinaţiilor izomere. Întrucît valorile ce caracterizează proprietăţile fizice ale substanţelor sînt diferite pentru diferiţi izomeri, determinarea exactă a cîtorva proprietăţi fizice, ca de exemplu greutatea specifică, indicele de refracţie etc. permite să se facă alegerea între cele cîteva formule structurale posibile pentru substanţele izomere.

În ultimele decenii însemnătatea metodelor fizice de cercetare a crescut foarte mult, datorită progreselor realizate în fundamentarea teoretică a rela-

*) Cu excepţia determinării căldurilor de ardere şi a refracţiei moleculare în acest capitol se prezintă caracteristica generală numai a celor mai noi metode fizice, apărute în ultimele trei—patru decenii.

Scanned with OKEN Scanner

ţiei dintre structură şi proprietăţile fizice. Cele mai noi metode fizice de cercetare a combinaţiilor organice (determinarea momentelor electrice, roentgenografia, electronografia, spectroscopia etc.) au adîncit reprezentările noastre despre structura moleculelor organice şi au îmbogăţit totodată teoria structurii chimice.

Căldura de ardere. Măsurarea căldurii de ardere, cu ajutorul calorimetriei permite determinarea energiei de formare a combinaţiilor organice. Metoda se aplică în special în cazul hidrocarburilor. Astfel de exemplu, cunoscînd căldura de ardere a unei hidrocarburi $C_n H_{2n+2}$, căldura de ardere a n atomi de carbon (reacţia $C + O_2 \rightarrow CO_2$), a $n + 1$ molecule H_2 (reacţia $H_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O$) şi cantitatea de energie necesară pentru obţinerea atomilor liberi de carbon şi hidrogen (căldura de sublimare a diamantului şi energia de disociere a moleculei de hidrogen), se poate calcula căldura de formare a moleculei de hidrocarbură din atomi liberi de carbon şi hidrogen. Determinînd această mărime la cîteva hidrocarburi saturate (cel puţin două), se poate calcula energia legăturilor C—C şi C—H, considerînd că valoarea acestei energii nu se modifică la trecerea de la o hidrocarbură la alta. Dacă se calculează energia de formare a unei alte hidrocarburi, ca fiind suma valorilor energiilor legăturilor C—C şi C—H găsite anterior şi dacă se determină apoi această energie experimental, se obţine o concordanţă bună între cele două rezultate.

Aceasta dovedeşte că energia de legătură este o proprietate aditivă.

Abaterile de la adivitate ale energiei de legătură care se observă cel mai des la molecule cu duble legături conjugate, indică anumite particularităţi în structura chimică a moleculei respective. Natura acestor particularităţi se poate lămuri folosind diferite metode chimice şi fizice de constatare. Valorile căldurii de formare pentru diferite substanţe organice sînt date la p. 539 (anexă, tabela 1*).

V. M. Tatevski [11] a arătat că energia de formare a hidrocarburilor poate fi calculată mai exact dacă în locul celor trei tipuri de legături dintre atomii de carbon (C—C, C=C, C≡C) şi a unui singur tip de legătură C—H, se introduce o clasificare mai detaliată a legăturilor carbon-carbon şi carbon-hidrogen, considerînd stările de valenţă ale atomilor de carbon legaţi chimic.

El introduce *tipuri* de legături pentru hidrocarburile alifatice şi aromatice cu catenă laterală alifatică (anexă, tabela 2).

Tipurile de legături dau posibilitatea să se clasifice legăturile chimice simple, duble şi triple în funcţie de starea de valenţă a atomilor ce formează legătura respectivă.

Pentru a lua în consideraţie influenţa atomilor, nelegaţi direct de atomii ce formează legătura chimică examinată, V. M. Tatevski a introdus noţiunea de *subtip* pentru fiecare tip de legătură.

Drept criteriu pentru delimitarea subtipurilor se consideră natura atomilor legaţi direct de unul din cei doi atomi ce formează legătura chimică respectivă adică natura mediului cel mai apropiat din jurul legăturii.

Introducerea tipurilor şi subtipurilor pentru diferite legături carbon-carbon, i-a permis lui V. M. Tatevski să calculeze în multe cazuri energia de formare a hidrocarburilor, cu mai

*) Toate tabelele sînt date la sfîrşitul cărţii.

Scanned with OKEN Scanner

multă precizie decît era posibil după vechea schemă aditivă, care lua în considerație numai trei tipuri de legături carbon - carbon (simplă, dublă și triplă) și un singur tip de legătură C—H.

Utilizarea noțiunilor de tipuri și subtipuri de legături, i-a permis lui V. M. Tatevski să calculeze de asemenea refracția moleculară și volumele moleculare ale unui mare număr de hidrocarburi, cu o precizie mai mare decît a fost posibil pînă atunci.

Valorile empirice ale energiei de legătură la moleculele biatomice sînt egale cu energia de disociere și de aceea pot fi determinate prin măsurarea lor directă pe cale termochimică (sau spectroscopică). În cazul unei molecule poliatomice, pe cale termochimică se determină direct suma energiilor tuturor legăturilor din moleculă, ca căldura de disociere totală a moleculei în atomi. Determinarea separată a energiei legăturilor în cazul acestor molecule, poate fi ilustrată luînd ca exemplu determinarea energiei legăturii O — H.

Din căldura de formare a apei din elemente (57,82 kcal/mol) și căldura de disociere a hidrogenului și oxigenului

$$H_2 \rightarrow 2H - 103{,}4 \text{ kcal/mol}$$

$$O_2 \rightarrow 2O - 118{,}2 \text{ kcal/mol}$$

rezultă pentru căldura de reacție

$$2H + O \rightarrow H_2O$$

valoarea 220,32 kcal/mol $\left(103{,}4 + \frac{118{,}2}{2} + 57{,}82 = 220{,}32\right)$.

Această mărime este egală cu suma energiilor necesare, pentru a rupe întîi unul și apoi celălalt atom de hidrogen de la oxigen, adică pentru a rupe ambele legături O—H. Aceste energii, deși nu sînt egale, sînt totuși apropiate. Energia legăturilor O—H în apă se consideră de obicei egală cu 110,2 kcal/mol.

În mod analog se determină valorile legăturilor la alte molecule poliatomice, în care toate legăturile sînt identice.

La p. 545 (anexă, tabela 4) sînt date valorile energiilor legăturilor simple și multiple; căldurile de formare ale elementelor în stare standard din gaze monoatomice sînt date la p. 545 (anexă, tabela 5).

Trebuie remarcat că valorile energiilor de legătură pentru combinațiile organice sînt mult mai sigure decît pentru cele anorganice. Acest lucru se explică prin aceea că în chimia organică există o diversitate mai mare de molecule pentru un număr relativ mic de diferite legături, în timp ce în chimia anorganică datele experimentale sînt mult mai sărace pentru un număr mai mare de atomi și legături. Din această cauză determinarea valorii energiei unei legături în combinațiile anorganice este mai greu de efectuat, decît în cazul combinațiilor organice.

Refracția moleculară. Una dintre cele mai importante, răspîndite și accesibile metode fizice de cercetare a unei substanțe organice este determinarea indicelui de refracție și a refracției moleculare.

Refracția moleculară este funcție a indicelui de refracție și a densității substanței.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru calcularea ei se foloseşte formula, fundamentată teoretic de Lorenz-Lorentz

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d},$$

în care n — indicele de refracţie, d — densitatea. Indicele de refracţie şi densitatea se măsoară la aceeaşi temperatură.

Un inconvenient al refracţiei moleculare, ca mijloc de caracterizare fizico-chimică a substanţelor organice, constă în aceea că nu este riguros independentă de temperatură; ea creşte puţin cu temperatura, deşi diferenţele observate la determinarea refracţiei moleculare a uneia şi aceleiaşi substanţe la diferite temperaturi sînt infime, cel mult 0,001 pentru 10°.

Refracţia moleculară poate fi calculată ca suma refracţiilor atomice. Refracţia moleculară nu este însă o funcţie riguros aditivă a refracţiilor atomice, ea depinde de structura substanţei, de caracterul legăturilor între atomi. De aceea pentru calculul aditiv al refracţiei moleculare nu se folosesc valorile refracţiilor atomice, găsite pentru elementele libere, ci se utilizează corecţii.

Aşa de exemplu, în cazul atomului de oxigen trebuie să se introducă trei valori diferite pentru refracţia atomică, în funcţie de faptul dacă oxigenul respectiv este hidroxilic, eteric sau carbonilic. În cazul carbonului nu se introduc refracţii atomice noi pentru atomii legaţi prin legături simple duble sau triple, ci se dă un increment pentru legătura dublă C = C şi triplă C ≡ C.

La p. 546 (anexă, tabela 6) se dau refracţiile atomice calculate de Eisenlohr [2] pentru linia galbenă D a sodiului (lungimea de undă $\lambda = 5890$ Å) şi pentru liniile hidrogenului $H\alpha$($\lambda = 6583$ Å), H_β ($\lambda = 4861{,}5$ Å) şi H_γ ($\lambda = 4360{,}6$ Å).

Valorile refracţiei moleculare, găsite experimental cu ajutorul formulei lui Lorenz-Lorentz şi cele calculate cu ajutorul schemei aditive diferă de obicei cu cel mult 2—4 unităţi la a doua zecimală. Aşa de exemplu MR_D^{20} găsite experimental şi cele calculate după schema aditivă (datele din paranteze) pentru n-pentan, n-hexan şi 2-pentenă sînt egale cu 25,27 (25,29), 29,92 (29,91), 24,85 (24,82).

Trebuie avut în vedere că incrementele legăturilor multiple nu au întotdeauna valori constante. Deseori modificarea dispoziţiei reciproce a legăturilor multiple provoacă schimbarea acestor increment, denumită *exaltaţie*. Aşa de exemplu, prezenţa în moleculă a legăturilor multiple conjugate, provoacă întotdeauna exaltaţia refracţiei moleculare. Astfel în cazul hexadienei — 1,3 ea este egală cu 31,17—30,63 = 0,54; în cazul hexadienei — 2,4: 31,17—30,56 = 0,61; în cazul benzenului 26,31—26,19 = 0,12 etc.

Calculul refracţiilor moleculare, permite în multe cazuri să se stabilească structura substanţelor organice sau uneori, să se aleagă între mai mulţi izomeri posibili. Pe lîngă aceasta valoarea refracţiei moleculare permite să se aprecieze gradul de puritate al substanţei obţinute cu structură cunoscută.

Refracţia moleculară este o măsură directă a polarizabilităţii moleculei, adică a mobilităţii sarcinilor sub acţiunea unui cîmp electric exterior (exci-

Scanned with OKEN Scanner

tarea datorită luminii, cîmpului electric al altei molecule etc.). Relaţia dintre polarizabilitate şi refracţia moleculară se exprimă prin ecuaţia

$$MR = \frac{4\pi}{3} N \cdot \alpha,$$

unde MR este refracţia moleculară, N — numărul lui Avogrado, α — polarizabilitatea.

Cunoaşterea polarizabilităţii este foarte importantă nu numai pentru caracterizarea structurii moleculelor dar şi pentru înţelegerea mersului reacţiilor chimice.

Momentele electrice. Dacă într-o moleculă centrul de greutate al sarcinilor negative nu coincide cu centrul de greutate al sarcinilor pozitive, ci se găseşte la o anumită distanţă de acesta, molecula se numeşte polară. Polarizaţia unei asemenea molecule poate fi caracterizată prin momentul electric*)

$$\mu = \varepsilon l,$$

unde μ este momentul electric, ε — sarcina, l distanţa dintre centrele de greutate ale sarcinilor.

Determinarea momentelor electrice se bazează de obicei pe măsurarea polarizaţiei moleculare şi a refracţiei moleculare, deci pe determinarea constantei dielectrice şi a indicelui de refracţie al substanţei de cercetat.

Se cunosc două metode mai importante pentru măsurarea momentelor electrice. Una din aceste metode se bazează pe variaţia polarizaţiei moleculare cu temperatură şi se exprimă prin formula lui Debye

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

unde P este polarizaţia moleculară a gazului polar.
ε — constanta dielectrică, M — greutatea moleculară, ρ — densitatea, N — numărul lui Avogadro, α — polarizabilitatea moleculei (coeficientul de polarizaţie), μ — momentul electric, k — o constantă, T — temperatura.

Rezultatul determinării constantei dielectrice la diferite temperaturi se reprezintă grafic sub forma unei drepte $P = a + \frac{b}{T}$ (în coordonate P şi $\frac{1}{T}$). Din panta acestei drepte (b) egală cu $\frac{4\pi}{9} \cdot \frac{N}{k} \mu^2$, se determină valoarea momentului electric.

$$\mu = 0{,}0127 \sqrt{b} \cdot 10^{-18} \text{ unit. abs.}$$

Deoarece precizia determinării momentului electric după această metodă depinde de precizia cu care se determină panta dreptei $P = a + \frac{b}{T}$, de

*) Valoarea momentului electric se exprimă în aşa-numitele unităţi Debye. Unitatea Debye este egală cu 10^{-18} unităţi electrostatice; ea se notează cu litera D.

obicei este nevoie să se facă măsurători într-un interval destul de larg de temperaturi.

Dacă aceste măsurători implică dificultăţi experimentale mari, se utilizează o altă metodă, care permite determinarea momentului electric la temperatură constantă.

În acest caz din formula

$$P - MR = \frac{4\pi}{9} \cdot \frac{N}{kT} \mu^2 \quad (MR = \text{refracţia moleculară}).$$

care exprimă variaţia momentului electric cu polarizaţia moleculară şi cu refracţia moleculară, deci cu indicele de refracţie, şi constanta dielectrică la o anumită temperatură (constantă), este uşor de determinat valoarea momentului electric

$$\mu = 0{,}012 \sqrt{(P - MR)\, T} \cdot 10^{-18} \text{ unit. abs.}$$

Momentul electric este o mărime vectorială; convenţional se consideră că el este îndreptat de la sarcina pozitivă spre cea negativă de exemplu

$$\underset{\mu = 1{,}04\text{D}}{\overset{\delta+ \quad \delta-}{\text{H} \quad \text{Cl}}\rightarrow} \qquad \underset{\mu = 4{,}99\text{D}}{\text{Na}^+ \quad \text{I}^-\rightarrow}.$$

Momentul electric total al moleculelor poliatomice se poate descompune în majoritatea cazurilor în momente ale diferitelor legături, folosind schema aditivităţii vectoriale. În acest mod s-a reuşit să se determine momentele electrice ale diferitelor legături.

La p. 546 (anexă, tabela 7) sînt date valorile momentelor electrice ale diferitelor legături, alături de distanţele interatomice şi de deosebirile de electronegativitate *).

Măsurarea momentelor electrice ale combinaţiilor organice permite să se determine polaritatea diferitelor grupe de atomi şi să se stabilească sau să se precizeze într-o serie de cazuri configuraţia moleculelor.

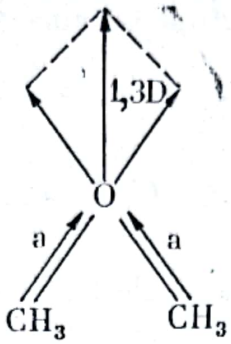
Aşa de exemplu, determinarea momentului electric al eterului metilic arată că cei doi atomi de carbon şi atomul de oxigen nu sînt aşezaţi pe o dreaptă, căci în acest caz momentul electric ar trebui să fie nul, din cauza compensării reciproce a celor două momente electrice ale legăturilor dintre grupele metil şi oxigen, care sînt egale şi de sens contrar

$$\underset{\longrightarrow}{\text{CH}_3}\text{—O—}\underset{\longleftarrow}{\text{CH}_3}$$

În realitate însă momentul electric al moleculei eterului metilic este egal cu 1,3 D şi prin urmare molecula are o formă angulară.

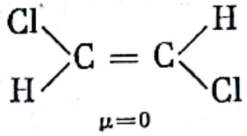
*) V. p. 65

Momentul electric al eterului metilic poate fi considerat ca rezultanta însumării a doi vectori *a* (ai momentelor electrice ale legăturilor $CH_3—O$) după regula paralelogramului



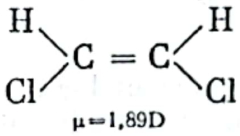
De multe ori măsurarea momentelor electrice permite să se facă deosebire ușor între izomerii *cis* și *trans*.

Așa, de exemplu, trans-diclor-etilena



$\mu = 0$

în care vectorii momentelor electrice ale tuturor legăturilor C—Cl și C—H se compensează reciproc, nu are moment electric, în timp ce cis-diclor-etilena

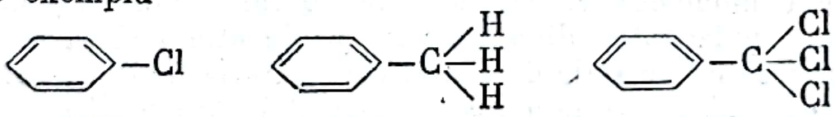


$\mu = 1{,}89$D

are un moment electric $\mu = 1{,}89$ D.

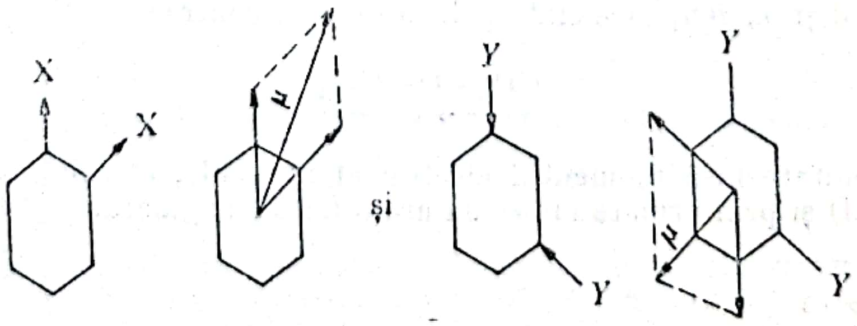
Măsurarea momentelor electrice este de mare ajutor la determinarea structurii derivaților benzenului și a altor hidrocarburi aromatice.

Momentul electric al benzenului, a cărui moleculă este perfect simetrică, este egal cu zero. Derivații monosubstituiți ai benzenului au un moment electric, de exemplu



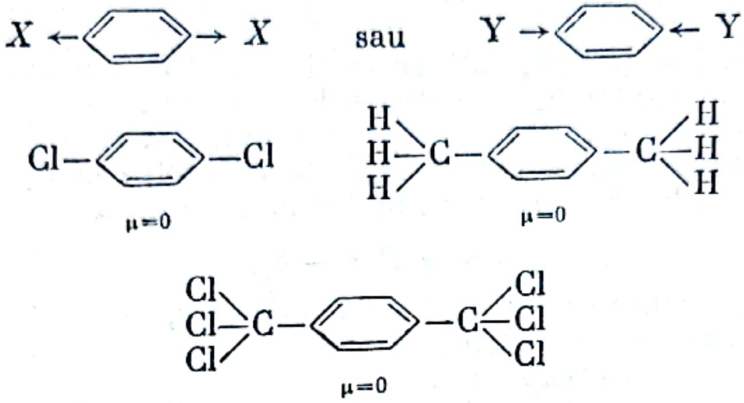
$\mu = 1{,}73$D $\mu = 0{,}37$D $\mu = 2{,}07$D

Derivații orto și meta disubstituiți ai benzenului cu doi substituenți identici au de asemenea momente electrice



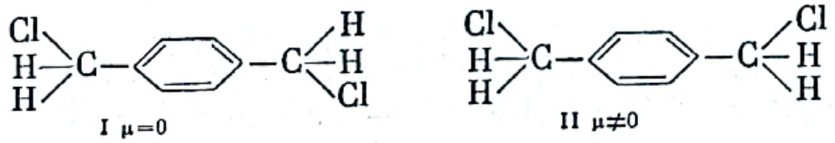
Așa de exemplu momentul electric al *o*-dinitrobenzenului este 6,0 D, al *m*-dinitrobenzenului 3,79 D, al *o*-xilenului 0,55 D, al *m*-xilenului 0,4 D.

Dimpotrivă, derivații *para*-disubstituiți, cu doi substituenți identici au de obicei un moment electric nul, ceea ce dovedește o dată în plus că nucleul benzenic este plan

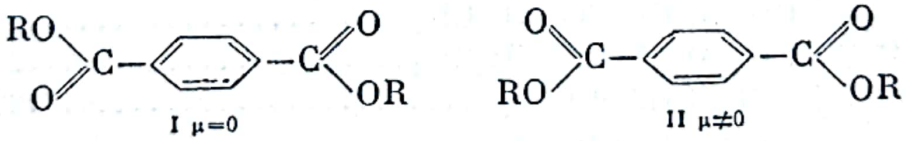


Totuși se cunosc o serie de cazuri cînd derivații *para*-disubstituiți ai benzenului, cu substituenți identici, au un moment electric destul de mare. Acest fapt se datorește izomeriei de rotație.

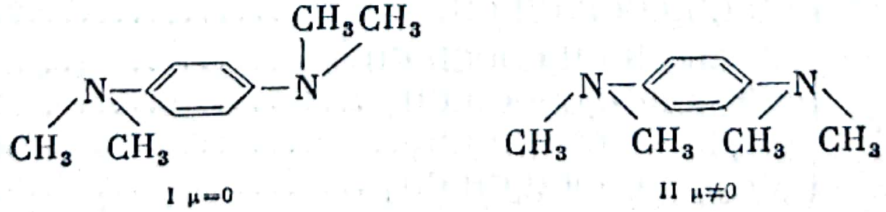
Așa, de exemplu, *p*-diclormetilbenzenul are $\mu = 2{,}2$ D. Acest lucru se explică prin faptul că rotația liberă a grupelor CH_2Cl în jurul legăturii simple poate duce la apariția oricăror configurații, cuprinse între structurile limită I și II, dintre care numai structura I este nepolară



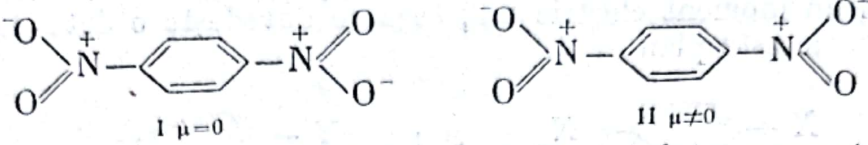
O cauză perfect analogă determină prezența unui moment electric la esterii acidului tereftalic ($\mu = 2{,}2$ D)



la *p*-ftalaldehidă ($\mu = 2{,}35$ D), *p*-fenilendiamină ($\mu = 1{,}5$ D) și la derivatul ei tetrametilat ($\mu = 1{,}2$ D)



Absența momentului electric la *p*-dinitrobenzen arată identitatea perfectă a atomilor de oxigen ai grupelor nitro, întrucît în caz contrar ar fi posibilă existența unor izomeri de rotație



I $\mu=0$ II $\mu\neq0$

La p. 547—550 (anexă, tabelele 8 și 9) sînt date momentele electrice ale cîtorva compuși alifatici, aromatici și heterociclici.

Parachorul. Metoda parachorului servește la aprecierea structurii moleculelor substanțelor lichide. Parachorul este un coeficient constant P, independent de temperatură care intră în formula empirică

$$\sqrt[4]{\sigma} = P(d - \delta),$$

în care σ este tensiunea superficială a lichidului pur,

d — densitatea lichidului

δ — densitatea vaporilor.

Parachorul este o constantă aditivă — suma diferiților factori, ce caracterizează atomii și grupele de atomi (radicalii) din molecule, cît și diferitele particularități structurale ale moleculelor.

La p. 553 (anexă, tabela 14) se dau valorile atomice și structurale ale parachorului (după Sugden).

Parachorul elementelor structurale poate fi folosit pentru calculul parachorului compusului cercetat:

Exemple de calcul al parachorilor

C_4H_{10} P = 4,8.4 + 17,1.10 = 190,2 (găsit 190,3);
$CH_3CH_2NH_2$ P = 4,8.2 + 17,1.7 + 12,5 = 141,8 (găsit 139,9 ± 0,3);
$CH_3COOC_2H_5$ P = 4,8.4 + 17,1.8 + 20.2 + 23,2—3,2 = 216,0 (găsit 216,6).

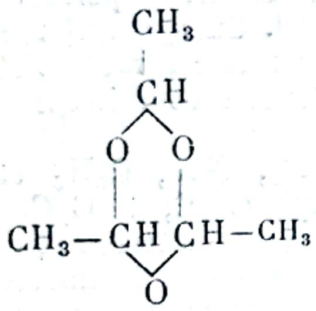
Influența izomeriei asupra valorii parachorului se vede din următoarele exemple:

$C_6H_{12}O_2$	$CH_3CH_2CH_2CH_2COOCH_3$	292,5
	$CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3$	293,7
	$CH_3CH_2COOCH_2CH_2CH_3$	295,3
	$(CH_3)_2CHCOOC_2H_5$	292,9
$C_5H_{10}O$	$CH_3COCH_2CH_2CH_3$	238,0
	$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	236,8
$C_6H_{12}O$	$CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_3$	276,6
	$CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_3$	277,3
$C_7H_{14}O_2$	$CH_3CH_2CH_2CH_2COOCH_2CH_3$	332,1
	$(CH_3)_2CHCH_2COOCH_2CH_3$	331,9
	$CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3$	333,8
	$(CH_3)_2CHCOOCH_2CH_2CH_3$	332,6

După cum se vede izomeria are o influenţă mică, dar bine determinată, asupra parachorului. Ţinînd seama de precizia cu care se determină astăzi tensiunea superficială, aceste influenţe pot fi decelate.

Comparînd valorile calculate ale parachorului cu cele determinate experimental, se poate aprecia dacă formula de structură atribuită combinaţiei respective este justă sau nu.

Prin metoda parachorului se poate demonstra de exemplu, că din cele două formule posibile ale para-aldehidei



și $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH(OH)-CH_2-CHO$

prima este cea justă. Valoarea calculată a parachorului pentru prima substanţă este egală cu 300,8, iar pentru a doua 308,2. Parachorul determinat experimental este 298,7 şi deci, coincide practic, cu cel calculat pentru combinaţia ciclică.

Trebuie menţionat că parachorul, spre deosebire de exemplu de refracţie sau de susceptibilitatea magnetică, nu are un sens fizic determinat.

Spectroscopia. *Spectre de absorbţie.* În prezent pentru cercetarea structurii substanţelor organice se utilizează foarte mult studiul spectrelor de absorbţie în infraroşu, vizibil şi ultraviolet. Spectrele în infraroşu sînt determinate de vibraţiile şi rotaţiile atomilor (mai exact ale nucleelor atomice), pe cînd spectrele din domeniul vizibil şi ultraviolet se datoresc exclusiv mişcării electronilor.

Spectrele moleculare au o structură mult mai complicată decît spectrele atomice. Complexitatea spectrelor moleculare se datoreşte faptului că la procesele legate de tranziţiile optice din moleculă participă alături de electroni şi nucleele, a căror mişcare se reflectă în spectrele în infraroşu. Nucleele atomice pot efectua în moleculă două tipuri de mişcări : o mişcare de rotaţie în jurul centrului de greutate al moleculei şi o mişcare de vibraţie, în jurul cîtorva poziţii de echilibru. Ambele tipuri de mişcări sînt cuantificate, ceea ce se manifestă în speţă în structura discretă a spectrelor moleculare.

Spectrele moleculare pot fi împărţite în trei clase : spectre de rotaţie, datorită rotaţiei moleculelor; spectre de vibraţie, datorită vibraţiei nucleelor şi spectre electronice, datorită deplasărilor electronice (tranziţii electronice). Primele două tipuri de spectre se găsesc aproape exclusiv în domeniul infraroşu.

Pe cînd studiul spectrelor atomice a dat o serie de indicaţii foarte preţioase pentru crearea teoriei atomului, studiul spectrelor moleculare are un rol foarte important în cercetarea structurii moleculelor.

Studiul spectrelor în infraroşu ale cîtorva mii de molecule a arătat, că multe frecvenţe ale vibraţiilor moleculare reprezintă de fapt frecvenţele

vibrației unor grupe foarte mici de atomi din interiorul moleculei. Aceste frecvențe sînt caracteristice pentru un anumit grup de atomi și nu depind de restul moleculei. Acest fapt are o importanță enormă pentru utilizarea spectroscopiei în studiul moleculelor, ce conțin mai mult de trei sau patru atomi. El constituie baza analizei calitative a moleculelor și a cercetării structurii lor. Cu ajutorul cercetărilor spectroscopice se pot găsi distanțele interatomice din molecule, frecvențele proprii ale vibrațiilor nucleelor etc. Aceste date (însoțite evident de calcule teoretice), împreună cu datele analizei roentgenografice, electronografice, cu calculul momentelor electrice permit să ne facem o imagine precisă, asupra structurii moleculei. Cu ajutorul metodelor spectroscopice se poate determina energia de disociere a moleculelor.

Cu ajutorul analizei spectrale se pot identifica diferite combinații chimice și se pot măsura concentrațiile lor.

Deoarece diferiților radicali (de exemplu OH, NH_2, NO_2, C_6H_5 etc.) și diferitelor legături din interiorul moleculei (de exemplu C=C, C≡C, C=O, C—H etc.) le corespund în spectru în infraroșu frecvențe caracteristice, care variază foarte puțin de la o combinație la alta, după spectrele în infraroșu se poate aprecia, dacă molecula conține radicali sau legăturile respective.

La p. 551 (anexă, tabela 10) sînt date frecvențele caracteristice ale vibrațiilor grupelor de atomi.

Spectrele în infraroșu prezintă o serie de avantaje, în comparație cu spectrele din domeniile vizibil și ultraviolet. Spectrele în infraroșu sînt mai bogate în linii decît cele în ultraviolet, și din această cauză, ele oferă un material experimental mai bogat. Ele sînt mai sensibile la modificările survenite în structura moleculelor. Toate substanțele organice absorb în domeniul infraroșu, în timp ce multe din ele sînt transparente pentru radiațiile vizibile și ultraviolete. În sfîrșit, în cazul substanțelor solide spectrele în înfraroșu pot fi determinate fără utilizarea solvenților, ceea ce uneori este mai comod.

Pe de altă parte utilizarea spectrelor în ultraviolet prezintă de asemenea unele avantaje.

Întrucît multe substanțe lichide sînt transparente pentru radiațiile vizibile și ultraviolete, apare posibilitatea de a utiliza la determinarea spectrelor electronice ale substanțelor un număr mare de solvenți.

De asemenea trebuie remarcat că în condițiile favorabile metoda spectrelor în ultraviolet este mult mai sensibilă decît metoda spectrelor în infraroșu. În sfîrșit trebuie avut în vedere încă un avantaj (deși temporar), anume că aparatura pentru determinarea spectrelor în domeniul vizibil și ultraviolet este mult mai perfectă, decît aparatura pentru determinarea spectrelor în infraroșu.

Spectrele Raman. La iradierea unui gaz, lichid sau solid, cu o sursă suficient de puternică de lumină, avînd un spectru de linii, în spectrul luminii dispersate apar alături de liniile proprii spectrului sursei, noi linii, deplasate în raport cu primele. Acest fenomen, descoperit concomitent în 1928 de L. L. Mendelstam și C. S. Landsberg în U.R.S.S. și de Raman în India se numește difuziune combinată a luminii sau efect Raman.

Acest fenomen se datorește următoarei cauze: la iluminarea unei substanțe cu lumină monocromatică cu cuante $h\nu_0$, aceste cuante sînt absorbite de către molecule (se consumă pentru excitarea electronilor acestora) și din

această cauză, moleculele însești devin surse de lumină difuză, avînd aceeași frecvență ca și lumina inițială (difuziune clasică). Dar o parte din energia cuantei incidente $h\nu_0$ se poate consuma și pentru excitarea vibrațiilor de frecvență (vibrații proprii) din interiorul moleculei și, în acest caz, în lumina difuză apar cuante cu valori mai mici : $h\nu_0 - h\omega$. Dacă cuanta $h\nu_0$ este absorbită de o moleculă în care nivelul vibratoriu a fost excitat în prealabil, atunci energia acestei excitări se poate adăuga la energia cuantei de lumină incidentă și în acest caz molecula emite și cuantele $h\nu_0 + h\omega$. Din această cauză în spectrul de difuziune apar alături de liniile fundamentale cu frecvența ν_0 și linii de difuziune combinată (linii Raman) cu frecvențe $\nu_0 \pm \omega$, dispuse simetric de ambele părți ale liniilor fundamentale; distanța dintre acestea și linia fundamentală a luminii incidente ν_0 nu depinde de ν_0, ci corespunde frecvențelor proprii.

Alături de liniile care corespund frecvențelor vibratorii, în spectrul Raman apar linii corespunzătoare cuantelor rotatorii ale moleculelor. Astfel, datorită efectului de difuziune combinată a luminii, studiul structurii nivelelor rotatorii ale moleculelor se deplasează din domeniul infraroșu îndepărtat, greu accesibil cercetării într-un domeniu al spectrului ușor de fotografiat.

La cercetarea difuziunii combinate a luminii s-a găsit la fel ca în cazul spectrelor în infraroșu că fiecare legătură are o frecvență caracteristică, ce se modifică foarte puțin de la o combinație la alta, de exemplu :

	cm^{-1}
C = C	1620
C ≡ C	1960
C = O	1720
C ≡ N	2249
C — H (alifatic)	2930
C — H (aromatic)	3050

Spectroscopia în infraroșu și difuziunea combinată a luminii (efectul Raman) se completează reciproc. Astfel, pulsația moleculei CCl_4 nu se manifestă în spectrul în infraroșu, în schimb ea apare în spectrul Raman. Pe de altă parte, pulsația ionilor în rețeaua cristalină a clorurii de sodiu se reflectă în spectrul în infraroșu și este inactivă pentru spectrul Raman.

Este foarte important că spectrul Raman permite punerea în evidență a influenței substituenților vecini asupra uneia sau alteia dintre legături. De exemplu, în cazul dublei legături C = C frecvența caracteristică a acesteia (1623 Å) se modifică univoc cu creșterea gradului de alchilare a etilenei

$H_2C{=}CH_2$ (1623 Å) $\quad$ $R{-}CH{=}CH_2$ (1617 Å) $\quad$ $trans{-}RHC{=}CHR$ (1665 Å)

$cis{-}RHC{=}CHR$ (1670 Å) $\quad$ $R_2C{=}CR_2$ (1676 Å)

Conjugarea cu grupa carbonil deplasează totdeauna frecvența caracteristică a dublei legături spre valori mai mici.

În ultima vreme, spectrele Raman se întrebuințează pe scară largă în analiza calitativă și cantitativă a amestecurilor de hidrocarburi.

Roentgenografia. Această metodă se aplică la cercetarea substanțelor organice în special în stare cristalină. Ea se bazează pe studiul difracției radiațiilor X la trecerea lor prin rețeaua cristalină a unei substanțe, care joacă rolul unui sistem de rețele de difracție.

Din punctul de vedere al așezării geometrice a particulelor, toate rețelele cristaline posibile se pot reduce după E. S. Feodorov (1891) la 230 tipuri și combinații ale acestora; numărul lor este limitat de condițiile de simetrie. După elementele lor de simetrie aceste 230 de tipuri de rețele se împart în 32 de clase, care pot fi împărțite la rîndul lor în 7 sisteme, în conformitate cu datele cristalografice. La baza fiecărui sistem se găsește celula elementară, a cărei repetare de-a lungul celor trei axe de coordonate formează rețeaua spațială. De exemplu, la baza sistemului cubic stă celula elementară cubică, la baza sistemului hexagonal, celula cu trei axe a, b și c formînd unghiuri de 90° între axele a și b, b și c și 120° între a și c etc. Celula elementară a unui cristal conține un număr întreg de molecule. Acest număr este de obicei mic și este limitat de simetria cristalului. Astfel, numărul moleculelor din celula elementară a unui cristal rombic poate fi 4,8 sau 16, a unui cristal monoclinic 2, 4 sau 8 etc.

Radiațiile X sînt neuniform dispersate de către cristal*). În direcțiile în care moleculele cristalului dispersează razele în concordanță de fază, razele dispersate au o intensitate mare. Dimpotrivă, în direcțiile în care undele dispersate sînt în discordanță de fază se produce extincția. Ca rezultat imaginea fotografică a difracției radiațiilor X de către cristal (roentgenograma) constă din pete cu diferite grade de înegrire (fig. 1.1).

Măsurînd distanța dintre petele roentgenogramei, se poate determina dimensiunea și forma celulei elementare, și greutatea moleculară a substanței după formula

$$N.m.\ 1{,}65.10^{-24} = \rho V$$

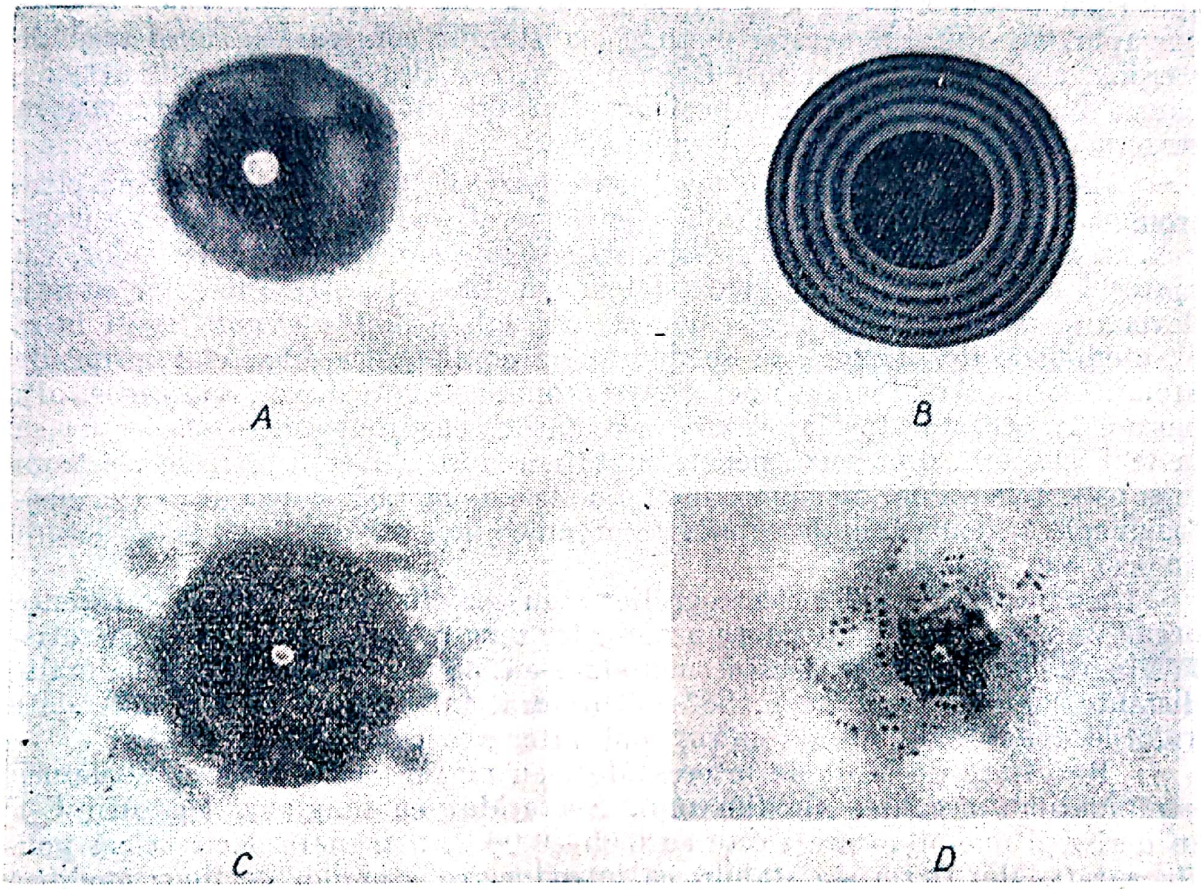
(N — numărul moleculelor în celula elementară; $m.\ 1{,}65.10^{-24}$ — greutatea moleculei, ρ — densitatea substanței, V — volumul celulei elementare).

Produsul $N.\ m$ este un multiplu al greutății moleculare. În funcție de apartenența cristalului la un anumit tip de simetrie, N poate avea două, trei și foarte des o singură valoare. În majoritatea cazurilor greutatea moleculară se determină cu o foarte mare precizie. Pentru o astfel de determinare a greutății moleculare este nevoie de un monocristal cu greutate de numai 10^{-4} g. Cu ajutorul analizei roentgenografice se pot determina nu numai dimensiunile, forma și simetria celulei elementare, dar se poate stabili și structura geometrică a moleculei însăși. Dacă cercetătorul și-a făcut o imagine prealabilă asupra structurii și dimensiunilor moleculei, în multe cazuri el poate face o alegere între mai multe configurații stereochimice posibile ale moleculei. Adeseori, însăși valorile absolute ale constantelor celulei elementare impun restricții în ceea ce privește dimensiunile moleculei.

*) Radiațiile X sînt dispersate peste electroni și de aceea cu ajutorul lor se poate determina poziția „centrului electronic al atomului"; acesta este de obicei foarte apropiat de poziția nucleului atomic.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă totuşi apare necesitatea efectuării unei cercetări amănunţite a structurii moleculei, aceasta se poate face măsurînd intensitatea petelor sau inelelor spectrului de radiaţii X, întrucît această mărime depinde într-un



1.1 Roentgenograme tipice.
A — roentgenograma unei substanţe amorfe; *B* — roentgenograma unei pulberi (amidon); *C* — roentgenograma unei fibre; *D* — roentgenograma vibraţiei unui monocristal (γ-chimotripsina).

anumit mod de dispoziţia atomilor în interiorul celulei elementare. Astfel se poate determina configuraţia moleculei şi în multe cazuri distanţele interatomice. Trebuie menţionat că metoda roentgenografică nu indică direct poziţia atomilor de hidrogen; este drept că în multe cazuri aceste poziţii pot fi calculate din poziţiile altor atomi.

Cu ajutorul metodei roentgenografice s-a stabilit că distanţa dintre atomii legaţi direct este mult mai mică decît distanţele minime posibile între atomi ce aparţin unor molecule diferite.

La p. 551-552 (anexă, tabela 11) sînt date razele covalente şi razele Van der Waals ale elementelor *).

Analiza roentgenografică constituie un ajutor preţios la stabilirea structurii compuşilor organici.

*) Raza covalentă este jumătatea lungimii legăturii între doi atomi identici. Raza Van der Waals este jumătatea distanţei dintre doi atomi identici, cei mai apropiaţi, aparţinînd la două molecule vecine.

Scanned with OKEN Scanner

Cercetarea roentgenografică a diamantului și a altor compuși de tipul CR_4 constituie o riguroasă dovadă experimentală a orientării tetraedrice a legăturilor atomului de carbon saturat; cercetarea multor compuși aromatici a confirmat așezarea plană a atomilor în moleculele acestor compuși. Așa, de exemplu, cu ajutorul acestei metode s-a stabilit configurația unei serii de steroizi, s-a lămurit structura ftalocianinei, s-a ales formula justă a penicilinei din mai multe formule posibile, s-au obținut date importante asupra structurii compușilor macromoleculari etc.

Electronografia. Această metodă se bazează pe studiul difracției electronilor. Ca metodă experimentală electronografia se folosește în chimia organică în special pentru determinarea structurii geometrice a moleculelor. Cu ajutorul acestei metode se poate determina direct poziția diferiților atomi, devenind astfel posibil să se calculeze distanțele dintre atomii legați între ei, unghiurile de valență, să se determine configurația diferitelor grupe de atomi, distanțele cele mai mici dintre atomii nelegați direct, precum și alți parametrii structurali. Majoritatea cercetărilor electronografice se efectuează în faza gazoasă, din cauza penetrabilității reduse a fasciculului de electroni în substanțele solide. Se cunosc însă și o serie de lucrări asupra difracției electronilor în pelicule fine de substanțe organice macromoleculare, cu structura amorfă sau cristalină.

Cu ajutorul metodei electrografice s-au cercetat peste 300 de substanțe organice și în marea majoritate a cazurilor rezultatele obținute au fost satisfăcătoare. Cu ajutorul acestei metode s-au determinat cu precizie multe distanțe interatomice. La p. 552-553 (anexă, tabelele 12 și 13) sînt date valorile distanțelor interatomice, obținute experimental.

Rezultate deosebit de interesante s-au obținut la cercetarea structurii combinațiilor organice ale fluorului. S-a arătat că lungimea legăturii C-F în derivații monofluoruraţi este cu 0,05—0,06 Å mai mare decît la cei polifluoruraţi. Mai tîrziu s-a stabilit că introducerea atomilor de fluor modifică lungimea legăturilor vecine. Astfel, distanța dintre atomii de carbon în polifluoretani este mai mică decît în etanul nesubstituit. În acidul trifluoracetic distanța C—C este egală cu 1,48 Å, în timp ce în acidul acetic această distanță este de 1,54 Å.

Avantajul metodei electronografice constă în aceea că ea permite determinarea directă a distanțelor interatomice, care împreună cu proprietățile chimice ale substanței dau informații prețioase asupra structurii moleculelor.

Cu ajutorul metodei electronografice s-a demonstrat structura liniară a moleculelor de CO_2, CS_2 (O=C=O, S=C=S) ceea ce concordă cu absența momentelor electrice la aceste substanțe, structura tetraedrică a CCl_4, $C(CH_3)_4$ etc., în concordanță cu teoria stereochimică, structura piramidală a NH_3 și PH_3, structura octaedrică a SiF_6, structura cubică a OsF_8. Prin metoda electronografică s-a stabilit că moleculele de benzen, hexametilbenzen și alte combinații asemănătoare sînt formate din inele plane de 6 atomi. Toate aceste rezultate confirmă datele obținute anterior prin cercetarea proprietăților chimice și a unor proprietăți fizice ale combinațiilor organice.

Neutronografia. Această metodă, bazată pe difracția neutronilor, a apărut foarte recent și nu este încă aplicată la scară mare în cercetarea substanțelor organice. Aparatura este alcătuită dintr-o sursă puternică de neutroni,

Scanned with OKEN Scanner

putîndu-se folosi în acest scop un reactor nuclear (pilă) și un spectrometru de neutroni. Deosebirile între mecanismul difracției neutronilor, electronilor și radiațiilor X de către diferiți atomi permit să se prevadă că analiza neutronografică va fi utilă tocmai în cazurile cînd metodele roentgenografice și electronografice nu dau rezultate satisfăcătoare. Analiza neutronografică permite, printre altele, să se determine direct poziția atomilor de hidrogen. De aici se poate deduce că metoda va fi foarte avantajoasă în acele cazuri în care stabilirea structurii combinațiilor organice necesită cunoașterea exactă a poziției atomilor de hidrogen.

Susceptibilitatea magnetică. Metoda magnetochimică sau magnetometrică de cercetare a structurii moleculelor este foarte asemănătoare cu metoda parachorului și cu cea refractometrică.

Metoda se bazează pe faptul că în prima aproximație susceptibilitatea magnetică moleculară χ_M *) se compune aditiv din susceptibilitățile atomice χ_A, după cum refracția moleculară se compune din refracțiile atomice. În a doua aproximație, la suma susceptibilităților atomice se adaugă o oarecare componentă „constitutivă" și anume incrementul λ, care reflectă particularitățile structurale ale moleculei date (existența legăturilor multiple etc.).

Susceptibilitatea magnetică a moleculei se exprimă prin formula

$$\chi_M = \Sigma\chi_A + \lambda,$$

La p. 554 (anexă, tabela 15) sînt date valorile susceptibilităților atomice și incrementele cîtorva dintre cele mai simple legături.

Calculul susceptibilității magnetice moleculare se poate ilustra, folosind ca exemplu hexanul normal și clorura de benzoil.

În hexanul normal există șase atomi de carbon și 14 atomi de hidrogen, legați între ei prin legături simple pentru care $\lambda = 0$. Prin urmare

$$\chi_M = 6\chi_C + 14\chi_H = -(6.6{,}00 + 14.2{,}93)\ 10^{-6} = -77{,}8.10^{-6}.$$

Experimental s-a găsit valoarea $-77{,}1.10^{-6}$.

În cazul clorurii de benzoil, susceptibilitatea magnetică este

$$\chi_M = 7\chi_C + 5\chi_H + \chi_O + \chi_{Cl} + 6\lambda_{C_1} + \lambda_{C\ \text{terțiar}} =$$

$$= -(7.6{,}00 + 5.2{,}93 - 1{,}73 + 20{,}1 + 1{,}44 + 1{,}29)\cdot 10^{-6} = -77{,}8.10^{-6}.$$

Experimental s-a găsit $-77{,}9.10^{-6}$. Măsurătorile magnetometrice pot fi foarte utile la determinarea structurii combinațiilor organice.

Trebuie menționat că studiul proprietăților magnetice joacă un rol foarte important în chimia radicalilor liberi; prezența unor electroni liberi, neîmperecheați, face ca molecula să aibă un moment magnetic permanent, datorită căruia radicalii liberi au proprietăți paramagnetice. Prin urmare, paramagnetismul poate fi considerat ca o proprietate fizică, fiind un criteriu sigur pentru stabilirea caracterului de radical liber al unei combinații organice.

*) Susceptibilitatea magnetică este raportul dintre polarizația magnetică a substanței și tensiunea cîmpului magnetic aplicat.

Scanned with OKEN Scanner

Rezonanța paramagnetică. Principiul metodei rezonanței paramagnetice se bazează pe faptul că substanțele paramagnetice introduse într-un cîmp magnetic pot da spectre de absorbție caracteristice. Cu ajutorul acestei metode, descoperită de către Zavoiski în 1945 [13], se poate pune în evidență apariția radicalilor liberi precum și proprietățile acestora.

Teoria fenomenului este destul de complicată, iar multe particularități ale structurii fine a spectrelor paramagnetice sînt încă neclare.

Din punct de vedere calitativ bazele teoretice ale acestei metode pot fi enunțate în felul următor:

Susceptibilitatea magnetică moleculară χ_M poate fi descompusă conform mecanicii cuantice și teoriei statistice în două componente și prezentată sub forma următoarei ecuații

$$\chi_M = N\left(\alpha_0 + \frac{\mu_m^2}{3kT}\right),$$

unde N este numărul lui Avogadro, k — constanta lui Boltzman, α_0 — momentul indus, μ_m — momentul magnetic permanent al moleculei (sau radicalului).

Cel de-al doilea termen al ecuației este determinat de paramagnetism și reflectă următorul fenomen: în cîmpul magnetic electronul impar se află sub acțiunea unei forțe care tinde să-i orienteze spinul într-un anumit mod în raport cu acest cîmp.

Deoarece există două orientări teoretic posibile — „în sensul cîmpului" și „contrar cîmpului" — asemenea sisteme se deosebesc prin cantitatea de energie, care este proporțională cu cîmpul exterior.

Această diferență se exprimă prin ecuația

$$E = g\beta H.$$

unde g este coeficientul spectroscopic al disocierii termelor avînd valoarea 2,0023 pentru electronul liber, iar β — magnetonul Bohr, avînd valoarea $0{,}927.10^{-20}$ erg/gauss.

Dacă sistemul de mai sus este supus unei iradieri electromagnetice avînd o frecvență potrivită, astfel încît $h\nu = g\beta H$, electronii de pe nivelele energetice inferioare pot absorbi energie și pot trece pe un nivel superior. Această energie este destul de mică 2,4 cal/mol la 9 000 gauss. Absorbția radiației electromagnetice respective are loc în domeniul microundelor, la frecvențe de ordinul $2{,}5.10^{10}$ H_z. Tocmai acesta este domeniul în care se studiază spectrele de rezonanță paramagnetică.

Cu toate că aparatura necesară pentru această metodă este destul de complicată (14—16), valoarea informațiilor obținute face ca ea să se extindă din ce în ce mai mult.

Metoda rezonanței paramagnetice se caracterizează printr-o sensibilitate extrem de mare. Conform calculelor teoretice, cantitatea minimă de radicali liberi ce poate fi pusă în evidență cu ajutorul acestei metode este de ordinul 2.10^{-14} moli. Experimental, în cazul radicalului difenilpicrilhidrazil, s-a putut pune în evidență o cantitate de 5.10^{-11} moli [17].

Scanned with OKEN Scanner

Forma spectrelor paramagnetice nu depinde de proprietățile diamagnetice ale sistemului și de aceea, spre deosebire de măsurătorile susceptibilității magnetice, în acest caz nu este necesar să se introducă corecții.

În sfîrșit, foarte important este faptul că, deși pentru diferiții radicali liberi mijloacele benzilor spectrelor practic coincid, totuși lățimea acestor benzi variază destul de mult de la un radical la altul. În afară de aceasta, la unii radicali se poate pune în evidență structura hiperfină a acestora (o serie de maxime). Din această cauză, în unele cazuri favorabile este posibil să se identifice diferiți radicali.

În anumite condiții există o corespondență între lățimea benzii și durata de viață a radicalului; acest fapt permite măsurarea duratei de viață a radicalilor în intervalul $10^{-6} - 10^{-10}$ s.

Așa de exemplu, au fost obținute spectre de rezonanță paramagnetică ale radicalilor liberi ce iau parte în reacțiile de polimerizare vinilică [18].

Neobișnuita sensibilitate a acestei metode a permis pentru prima oară decelarea directă, cu ajutorul metodelor fizice, a radicalilor liberi cu viața scurtă în soluție.

Rezonanța magnetică nucleară. Descoperirea spectroscopiei magnetice nucleare în anul 1946 [19], [20] și dezvoltarea pe care a luat-o ulterior constituie unul din cele mai importante evenimente în chimia organică din ultimii 50 de ani. Metoda rezonanței magnetice nucleare (R.M.N.) a contribuit la rezolvarea multor probleme grele ale chimiei organice.

Principiul acestei metode constă în următoarele: proba de substanță care conține atomi cu nuclee posedînd anumite proprietăți magnetice, se așază între polii unui magnet și este supusă unei frecvențe (situată în domeniul undelor de radio) emisă de un cîmp generator; la o anumită frecvență a generatorului și o anumită intensitate a cîmpului magnetic, are loc absorbția de rezonanță a energiei oscilante.

Date prețioase pentru chimie pot fi obținute datorită faptului că nucleele atomilor înconjurați în mod diferit de alți atomi sînt ecranate diferit din punct de vedere magnetic și dau semnale la intensități diferite ale cîmpului magnetic aplicat (la o frecvență constantă a generatorului).

Semnale de rezonanță nucleară dau acele nuclee care au „spin nuclear"; astfel de nuclee, avînd numărul de spin 1/2 sînt H^1, C^{13}, N^{15}, F^{19} și P^{31}. Aceste nuclee sînt cele mai potrivite pentru determinările de rezonanță nucleară.

Multe nuclee foarte importante pentru chimia organică, cum ar fi C^{12} O^{16} și altele, la care atît numărul de masă A cît și sarcina sînt pare, au un spin nuclear nul și nu dau semnale de rezonanță nucleară. Faptul că nucleul C^{12} nu dă semnale de rezonanță nucleară constituie mai curînd un avantaj, decît un dezavantaj. În caz contrar spectrele de rezonanță magnetică nucleară ale substanțelor organice ar fi fost mult mai complicate. Pentru a pune în evidență semnalele carbonului, se poate lucra cu izotopul acestuia C^{13}.

Pentru chimiști, cele mai importante caracteristici ale metodei rezonanței magnetice nucleare sînt următoarele:

1. Lățimea benzilor și timpul de relaxare. Aceste caracteristici pot da informații despre mișcarea și, în speță, despre rotația grupelor în interiorul corpului solid și — în unele cazuri — despre distanța între nucleele vecine.

Scanned with OKEN Scanner

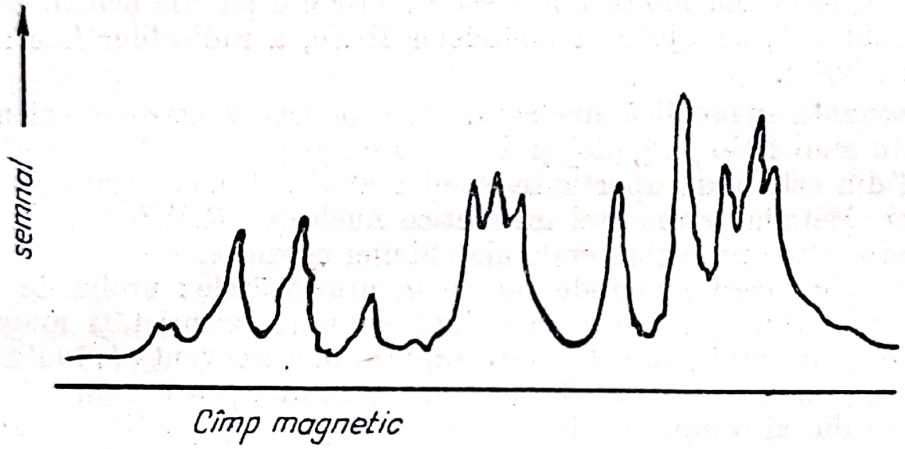
2. „Deplasările chimice" pot da informaţii despre caracterul legăturilor chimice şi constituie baza analizei spectrogramelor de R.M.N.

3. Interacţiunea indirectă spin-spin prin intermediul momentelor magnetice ale electronilor dă de asemenea informaţii despre legăturile chimice.

Metoda rezonanţei magnetice nucleare este foarte comodă pentru stabilirea structurii combinaţiilor organice complicate şi pentru studiul amestecurilor de reacţie complexe.

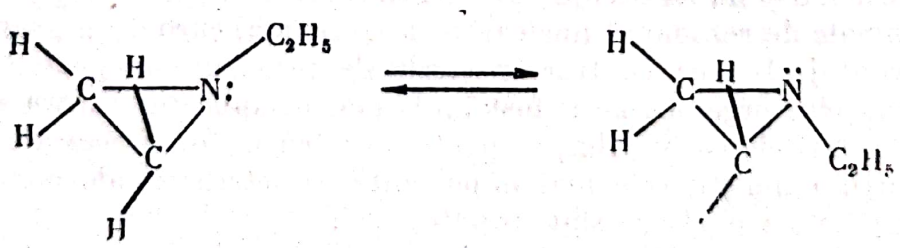
Întrebuinţînd această metodă în cazul combinaţiilor marcate cu C^{13} se economiseşte foarte mult timp şi muncă în cercetarea transpoziţiilor, deoarece se înlătură necesitatea stabilirii locului atomului marcat cu ajutorul metodei de degradări succesive. Metoda R.M.N. permite determinarea directă a locului lui C^{13} în moleculă.

În figura 1.2 este reprezentată spectrograma R.M.N. a N-etiletileniminei.



1.2. Spectrul de rezonanţă magnetică nucleară al N-etiletileniminei la o frecvenţă a generatorului de 40 MHz şi o intensitate a cîmpului de 9400 Oe.

Este interesant că în afară de informaţii pur calitative, pe baza acestui spectru de R.M.N. se pot trage o serie de concluzii cantitative asupra moleculei N-etiletileniminei [21]: metilul grupei C_2H_5 se roteşte în jurul legăturii lui cu grupa metilenică mai repede, decît de 15 ori pe secundă; configuraţia iminei este de aşa natură încît atomul de azot şi cei trei atomi de carbon legaţi direct de acesta nu se află în acelaşi plan; transformarea reciprocă a configuraţiilor de tipul



se produce de cel mult 80 de ori pe secundă.

Metoda R.M.N. permite obţinerea unor informaţii despre structura moleculelor, foarte greu de obţinut pe alte căi. De aceea, cu toată comple-

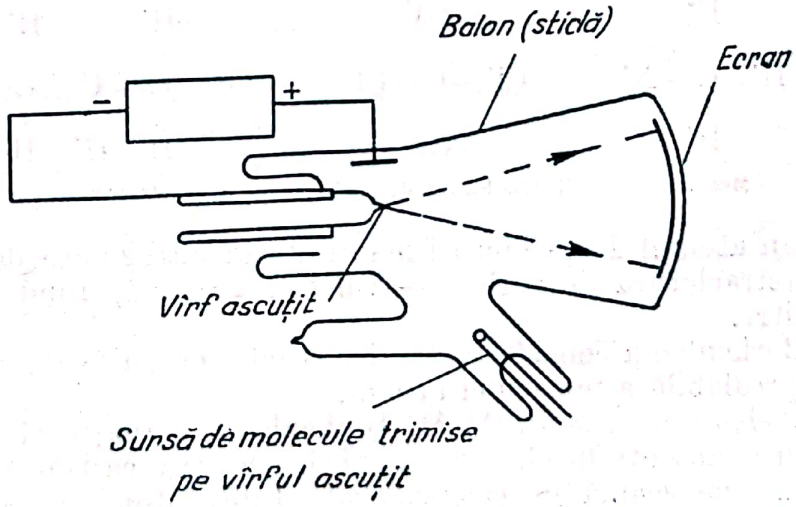
xitatea și costul ridicat al aparaturii, metoda R.M.N. capătă din ce în ce mai multă importanță în chimia organică.

Observarea moleculelor individuale cu ajutorul microproiectorului electronic. Deși s-au făcut numerose încercări de a se efectua observații directe ale moleculelor și de a se determina forma lor cu ajutorul microscopului electronic, pînă în prezent nu s-a reușit cu capacitatea de rezoluție pe care o posedă microscoapele electronice existente decît să se observe în cel mai bun caz, moleculele organice mari, formate din mii de atomi, fără să se poată însă aprecia forma lor. Moleculele individuale au putut fi observate pentru prima oară cu ajutorul aparatului numit microproiector electronic, cu care se poate obține o mărire directă a obiectului de peste un milion de ori.

Cel mai simplu microproiector electronic (fig. 1.3) este format dintr-un balon de sticlă sudat, din care s-a scos aerul pînă la un vid de 10^{-8} mm col. Hg. În interiorul balonului se găsește un electrod auxiliar și un catod prevăzut cu un vîrf metalic (de wolfram sau molibden), avînd o rază de curbură foarte mică.

Pe pereții vasului este aplicat un ecran fluorescent. Cînd gradientul cîmpului electric, la vîrful catodului este de ordinul 10^7 V/cm, din metal încep să se desprindă electroni care sînt emiși practic dintr-un singur punct și care bombardează ecranul. Dacă în drumul lor electronii întîlnesc un obstacol, pe ecran apare umbra obstacolului; mărirea maximă se obține atunci cînd obiectul se găsește pe suprafața vîrfului metalic.

În 1950 s-a reușit să se obțină cu ajutorul microproiectorului electronic umbra moleculei de ftalocianină de cupru. Caracterul umbrei confirmă structura care a fost atribuită moleculei de ftalocianină de cupru pe baza studiului proprietăților sale chimice și fizice.



1.3. Schema microproiectorului electronic.

Importanța acestei metode de observare a moleculelor individuale este deocamdată greu de apreciat; dezvoltarea ei necesită învingerea unor dificultăți experimentale foarte serioase.

Scanned with OKEN Scanner

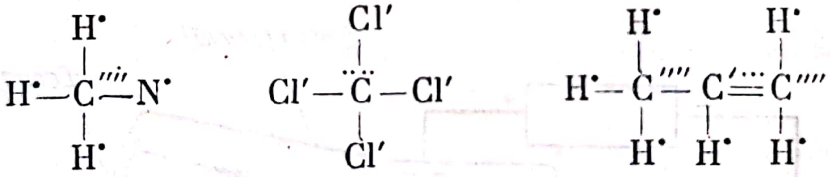
CONCEPȚIILE ELECTRONICE ÎN CHIMIA ORGANICĂ

INTRODUCERE

Descoperirea electronilor și apariția teoriei structurii atomului a lui Bohr (1913) au contribuit la dezvoltarea teoriei structurii chimice, prin introducerea în chimia organică a concepțiilor electronice. Una dintre primele ipoteze electronice în chimia organică a fost emisă în Rusia de A. M. Berkenheim (1914—1916). La baza ipotezei lui se găseau concepții electrostatice. Potrivit ipotezei lui A. M. Berkenheim, carbonul îndeplinește funcțiuni mixte, fiind electropozitiv în raport cu unii atomi, cum este clorul și electronegativ în raport cu alți atomi, cum este hidrogenul. Atomul de carbon îndeplinește concomitent aceste funcțiuni mixte față de diferiți atomi de care este legat. După teoria lui A. M. Berkenheim, legătura chimică se realizează printr-un electron. În combinațiile anorganice, acest electron poate trece total de la un atom la altul, atomii fiind reținuți numai prin forțe electrostatice. În moleculele organice, electronul de valență nu trece complet de la un atom la altul, ci se deplasează numai către unul dintre ei, de exemplu, de la carbon la clor, de la hidrogen la carbon *) etc.

„Noi știm astăzi că electronii sînt atrași din poziția normală ce o ocupă în atomul electric neutru înspre punctul de contact cu celălalt atom cu care reacționează, în așa mod, încît cîmpul electric al electronului trece în celălalt atom fără a părăsi însă atomul din care a provenit" — scria A. M. Berkenheim [13].

A. M. Berkenheim scria formulele combinațiilor organice în modul următor**)



Metan Tetraclorură de carbon Propilenă

În metan atomul de carbon își manifestă în întregime valența sa negativă, iar în tetraclorura de carbon — valența pozitivă, fiind în ansamblu încărcat pozitiv.

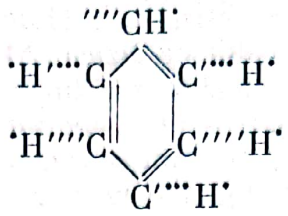
A. M. Berkenheim considera că orice reacție organică trece prin stadiul de disociere prealabilă a moleculei în ioni.

Ipoteza electronică a lui A. M. Berkenheim a reușit să explice unele fapte și reguli cunoscute în chimia organică, deoarece ea conținea principiul rațional de a ține seamă de electronegativitatea atomilor care alcătuiesc molecula, sau, în limbaj modern, de polaritatea diferitelor legături. Deoarece însă această ipoteză lua în considerație numai forțele electrostatice, ea nu putea avea o importanță generală pentru chimia organică; încercările de a

*) După terminologia modernă, electronul de valență se deplasează spre atomul mai electronegativ.

**) Sarcinile pozitive ale atomilor se însemnă prin puncte, iar cele negative prin virgule.

extinde această ipoteză la o serie întreagă de clase de combinaţii organice s-au soldat cu un eşec. Aşa, de exemplu, A. M. Berkenheim atribuia benzenului o formulă cu polarităţi alternante



Cercetările spectroscopice actuale au demonstrat însă că molecula benzenului are un centru de simetrie şi o axă de simetrie de ordinul 6, ceea ce dovedeşte categoric absenţa unei polarităţi alternante. De asemenea, această ipoteză nu a reuşit să explice corect structura naftalinei şi a multor altor combinaţii organice. Cunoaşterea insuficientă a caracterului legăturii chimice şi a naturii valenţei a fost cauza pentru care nici alte teorii şi ipoteze electronice de la începutul secolului nostru (Frey, Falk şi Nelson Vorländer) nu au putut constitui o bază pentru interpretarea electronică a numeroaselor fenomene din chimia organică.

Aceasta se datoreşte faptului că autorii ipotezelor de mai sus aplicau în mod mecanic concepţiile despre legăturile electrostatice heteropolare (valabile pentru majoritatea combinaţiilor anorganice) şi la unele molecule biatomice simetrice, cum este molecula de hidrogen (pe care o reprezentau sub forma H^+H^-), cît şi la moleculele hidrocarburilor sau altor substanţe organice la care nu s-au constatat niciodată fenomene de disociere electrolitică, adică la legături care au fost denumite mai tîrziu legături homeopolare.

Ideea despre participarea concomitentă a electronilor la învelişurile electronice a doi atomi vecini a constituit baza aşa-numitei teorii a octetului sau a perechilor de electroni, care îşi are originea în lucrările lui Kossel şi apoi în ale lui Lewis şi Langmuir. Principiul fundamental al acestei teorii constă în faptul că legătura simplă dintre atomi se formează totdeauna nu pe seama unui singur electron, ci pe seama a doi electroni de valenţă, care devin în felul acesta comuni pentru ambii atomi (Lewis şi Langmuir). Dacă se reprezintă electronii prin puncte, formula moleculei de hidrogen devine H : H, formula acidului clorhidric H : Cl, formula metanului $H{:}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\ddot{C}}}{:}H$. După cum rezultă chiar din aceste formule, se presupune că atomii elementelor electronegative sînt în acest caz înconjuraţi, ca şi atomii gazelor inerte, de un înveliş de opt electroni*) numit octet, de unde şi numele teoriei. Dar, după cum s-a arătat mai sus, cel mai caracteristic principiu al acestei teorii este postulatul că legătura chimică simplă se realizează cu ajutorul unei perechi de electroni. Conform acestui postulat, s-a propus ca legătura simplă să se reprezinte prin două puncte în loc de liniuţă. Teoria octetului a jucat un rol important în lămurirea naturii legăturii chimice. Ea a subliniat diferenţa

*) Învelişul electronic complet al atomului de hidrogen este format numai din doi electroni.

dintre legătura ionică și legătura homeopolară sau covalentă, a caracterizat mai exact valența diferitelor elemente în combinațiile lor, în special a azotului, oxigenului și sulfului în sărurile „oniu", a introdus noțiunea de perechi de electroni liberi sau neparticipanți. Toate acestea au permis o înțelegere mai adîncă a legăturii dintre structura chimică a combinațiilor organice, reactivitatea lor și proprietățile lor fizice. Studiul proprietăților fizice ale substanțelor organice, ce se efectuează, începînd din deceniul al treilea al secolului nostru cu ajutorul celor mai noi metode fizice a permis caracterizarea cantitativă a legăturilor chimice, adică determinarea lungimii lor, a energiei, polarității, direcției în spațiu etc.

Partea slabă a teoriei octetului constă în faptul că ea contrazicea într-o anumită măsură concepțiile despre structura atomului, răspîndite pe acea vreme. Conform acestor concepții, electronii atomului nu ocupă un loc determinat în spațiu, ci se rotesc în jurul nucleului cu viteze enorme. Din această cauză era de neconceput, cum poate o pereche de electroni să formeze între doi atomi o legătură stabilă, avînd o orientare perfect determinată.

Această contradicție a fost rezolvată de teoria cuantică a legăturii chimice care, pornind de la principiile fundamentale ale teoriei electronice, a permis să se explice pe exemplul moleculei de hidrogen (Heitler, London, 1927) formarea legăturii covalente și să se calculeze energia de formare a acestei molecule. Ulterior, s-au făcut calcule reușite și pentru alte cîteva molecule dintre cele mai simple.

Interpretarea rezultatelor calculelor mecanic-cuantice este foarte dificilă, deoarece proprietățile cuantice ale electronilor nu au analogie în fizica clasică.

Totuși putem încerca să reprezentăm schema aproximativă de formare a legăturii covalente, în cazul moleculei de hidrogen, în modul următor. Datorită interacțiunii electronilor și nucleelor, repartiția densității norului de electroni al celor doi atomi de hidrogen variază cu scăderea distanței dintre nuclee. Caracterul acestei variații depinde în mod esențial de proprietățile cuantice ale electronilor și, în special, de orientarea reciprocă a spinilor electronilor (momentelor proprii de rotație). În cazul spinilor antiparaleli, densitatea de electroni în spațiul dintre nuclee devine mai mare decît suma densităților de electroni a doi atomi izolați. Totodată energia sistemului scade, pînă la atingerea unei anumite distanțe dintre atomi. Aceasta înseamnă că atomii se atrag între ei și formează o legătură chimică. În cazul spinilor paraleli, densitatea de electroni din spațiul internuclear al celor doi atomi scade, la apropierea atomilor energia sistemului crește, deci atomii se resping și între ei nu se formează legătură chimică.

În prezent s-a creat o ramură nouă a chimiei fizice — chimia cuantică — care se ocupă cu aplicarea metodelor mecanicii cuantice la problemele chimice. Ar fi totuși greșit să se creadă că toate problemele de structură și reactivitate a combinațiilor organice pot fi reduse la probleme de mecanică cuantică. Într-adevăr, mecanica cuantică studiază legile mișcării electronilor și nucleelor, adică legile unei forme inferioare de mișcare în comparație cu cea pe care o studiază chimia (mișcarea atomilor și moleculelor), iar o formă superioară de mișcare nu poate fi niciodată redusă la una inferioară.

Chiar în cazul unor molecule foarte simple, probleme ca reactivitatea substanțelor, mecanismul și cinetica transformării lor, nu pot fi studiate numai prin metodele mecanicii cuantice.

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare știința despre forma de mișcare chimică, chimia în general și chimia organică în special, nu poate fi redusă la mecanica cuantică. La baza studiului formei de mișcare chimică a materiei stau metodele de cercetare chimice; rolul conducător în dezvoltarea chimiei nu aparține teoriilor fizice ci teoriei structurii chimice.

După cum s-a arătat mai sus, punctul central al teoriei structurii chimice este ideea despre ordinea interacțiunii chimice a atomilor în moleculă. Această ordine a interacțiunii chimice nu include concepția despre mecanismul formării legăturii chimice și despre dispoziția fizică a atomilor. Aceasta permite să se recurgă la teoria structurii chimice întotdeauna cînd se construiește modelul fizic al moleculei.

TIPURILE DE LEGĂTURI CHIMICE

Se cunoaște o mare varietate de legături chimice, care se deosebesc între ele prin anumite caracteristici. Toate legăturile pot fi împărțite în cîteva tipuri, după principiul structurii lor electronice. Mai jos se dă clasificarea legăturilor chimice admisă în prezent.

Legătura heteropolară (electrovalentă). Dacă între doi atomi sau două grupe de atomi are loc o interacțiune electrostatică, ce duce la formarea unei legături chimice, această legătură se numește heteropolară sau electrovalentă.

Dintre toate legăturile de acest tip, cea mai importantă este legătura ionică, care se datorește atracției electrostatice dintre sarcinile electrice în exces ale ionilor de semn contrar. De exemplu, atomii metalelor pierd ușor electronii exteriori, iar atomii metaloizilor tind, dimpotrivă, să adiționeze în plus electroni. În acest mod se pot forma cationi și anioni stabili care își păstrează în general structura lor electronică cînd se apropie unul de celălalt și formează o moleculă sau un cristal. Cristalele halogenurilor metalelor alcaline nu conțin molecule individuale MeX. Cristalele sînt formate din cationii metalului și anionii de halogen. Rețeaua cristalină a majorității halogenurilor este construită după tipul clorurii de sodiu, reprezentat în figura 1.4.

Între fiecare ion și cei șase ioni cu sarcini de semn contrar se formează un octaedru în jurul ionului respectiv, există o atracție reciprocă puternică *). Cu alte cuvinte fiecare ion formează legături ionice cu cei șase vecini ai săi. Aceste legături unesc toți ionii din cristal într-o singură „moleculă" uriașă. Cifra de coordinație a ionilor din aceste cristale este egală cu șase; prin cifră de coordinație se înțelege numărul vecinilor celor mai apropiați.

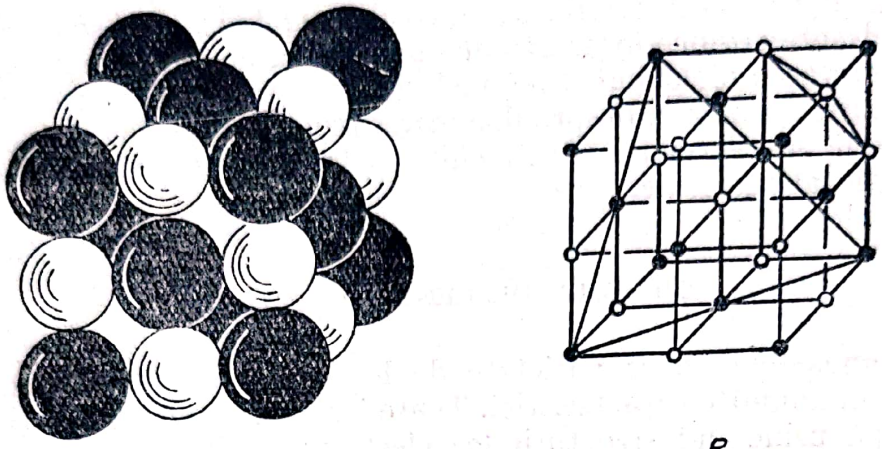
Rețeaua cristalină a clorurii, bromurii și iodurii de cesiu are o altă structură; aici toți ionii din vîrfurile cubului sînt identici, iar ionii de semn contrar formează de asemenea un sistem de cuburi asemănător, ale căror vîrfuri se găsesc în centrele cuburilor primului sistem. Cifra de coordinație este, în acest caz, egală cu opt.

Moleculele cu structură ionică se reprezintă de obicei în modul următor: Na^+Cl^-, K^+Br^-, Cs^+Cl^- sau $Na^{\cdot}Cl'$, $K^{\cdot}Br'$ etc.

*) Evident că între ionii de același semn, deși nu sînt așezați unul lîngă altul, există forțe de respingere.

Scanned with OKEN Scanner

Legăturile heteropolare se pot datori și atracției dintre ioni și molecule care au un dipol permanent sau indus, cît și atracției reciproce dintre dipolii permanenți a două molecule. Mai departe se vor studia amănunțit cîteva din aceste legături.



A B

1.4. Rețeaua cristalină a clorurii de sodiu. *A* — modelul rețelei ionice (ionii sînt reprezentați prin sfere tangente); *B* — poziția centrilor ionilor.

Legătura homeopolară (covalentă). Legătura care se formează la combinarea unor atomi cu afinități apropiate pentru electroni se numește legătură homeopolară sau covalentă (ultimul termen se folosește în prezent mai des*).

Legătura covalentă între doi atomi în combinațiile chimice

$$H{-}H;\ Cl{-}Cl;\ I{-}Br;\ H{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{C}}{-}H \quad \text{etc.}$$

este formată dintr-o pereche de electroni comuni (electronii se reprezintă de obicei prin puncte)

$$H{:}H \qquad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \qquad :\ddot{I}{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Br}}: \qquad H{:}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\ddot{C}}}{:}H \quad \text{etc.}$$

Există cîteva criterii pentru deosebirea legăturilor covalente de cele ionice. Un criteriu important este polaritatea legăturii, adică prezența unui moment electric permanent.

În general momentul electric al legăturilor homeopolare este mic, iar în cazul legăturilor homeopolare între atomi identici, el este apropiat sau

*) Deosebirea dintre legăturile heteropolare și cele covalente poate fi caracterizată în modul următor: în legăturile heteropolare forțele de atracție sînt datorite în esență interacțiunii electrostatice (coulombiene) între sarcinile electrice ale atomilor sau grupelor de atomi.

În cazul legăturilor covalente (homeopolare) forțele de atracție sînt datorite „deformației" învelișurilor electronice ale atomilor care reacționează direct unii cu alții.

Scanned with OKEN Scanner

egal cu zero. Dimpotrivă, legătura ionică este puternic polară. În cazul limită, sarcinile pozitive şi negative rezultante sînt concentrate în centrele ionilor, şi se găsesc la o distanţă relativ mare una de alta. Momentul electric al unei legături ionice este de aproximativ 9—12 D, deoarece sarcina electronului este egală cu $4{,}8.10^{-10}$ unităţi electrostatice, iar lungimea unei legături ionice este de 2—3 Å. Datele experimentale concordă cu această mărime (8D la KCl, 9,07D la KBr, 10,2 D la CsI).

Particularitatea cea mai caracteristică a legăturii covalente este saturaţia ei. O proprietate importantă a legăturii covalente, spre deosebire de cea ionică, este şi orientarea ei rigidă în spaţiu*). Astfel, la moleculele covalente simetrice CH_4, CCl_4, $C(CH_3)_4$ unghiul dintre legături este egal cu 109°28′, în $CH_2 = CH_2$, $CCl_2 = CCl_2$ el este egal cu 120° etc.

Legăturile covalente formate de oxigen, sulf, azot, fosfor, arsen şi alte cîteva elemente au de asemenea o anumită orientare reciprocă în spaţiu.

Combinaţiile heteropolare au tendinţa de a forma reţele cristaline ionice, a căror structură este determinată de dimensiunile ionilor, de mărirea forţelor de respingere şi de alţi factori. Aceste reţele se caracterizează prin aceea că legăturile dintre un ion şi oricare din vecinii săi apropiaţi sînt egale ca intensitate. Combinaţiile homeopolare formează în stare solidă reţele cristaline moleculare, constituite din molecule izolate, reţinute în cristal prin forţe Van der Waals slabe. Prezenţa moleculelor ca unităţi discrete în nodurile unei reţele se explică prin însuşirea proprie legăturilor covalente de a se satura, adică prin faptul că atomii legaţi covalent într-o moleculă nu se mai pot lega cu atomii altei molecule**). Deosebirea între structura reţelelor ionice şi a celor moleculare se manifestă prin diferite proprietăţi fizice ale combinaţiilor solide ionice şi covalente. Astfel, energia de sublimare a combinaţiilor ionice (trecerea din stare solidă în stare gazoasă) este de obicei mare, de exemplu 50—60 kcal/mol pentru sărurile de tipul NaCl. Energia de sublimare a combinaţiilor cristaline covalente este de numai aproximativ 10 kcal/mol. Combinaţiile ionice au puncte de topire ridicate, în timp ce, în condiţii normale, combinaţiile covalente simple (H_2, Cl_2, CH_4) sînt gazoase.

Deosebirea între combinaţiile cu structură ionică şi cele cu structură covalentă se manifestă, într-o anumită măsură, şi la dizolvarea lor în apă. Soluţiile apoase ale combinaţiilor cu structură ionică au proprietatea de a conduce curentul electric, datorită prezenţei în aceste soluţii a ionilor liberi (mai exact a ionilor hidrataţi). Combinaţiile covalente sînt adesea insolubile

*) Într-un cristal cu structură ionică, legăturile între ionii de semn contrar au de asemenea o orientare riguros determinată în spaţiu. Totuşi adeseori, înlocuirea unuia dintre ionii reţelei cristaline cu un alt ion duce la modificarea orientării spaţiale a legăturilor (din cauza modificării cifrei de coordinaţie). Aşa, de exemplu, la trecerea de la CsF la CsCl, structura reţelei cristaline se transformă din octaedrică (cifra de coordinaţie 6) în cubică (cifra de coordinaţie 8). Mai mult decît atît, orientarea spaţială a legăturilor ionice din combinaţia respectivă poate varia în funcţie de condiţiile de cristalizare a substanţei. Aşa de exemplu CsCl, care cristalizează de obicei în sistemul cubic, cristalizează la o temperatură mai mare de 460 °C în sistemul octaedric. Reţeaua cristalină octaedrică a RbCl, RbBr şi RbI supusă la o presiune de 5 000 kg/cm² se transformă într-o reţea cubică.

**) Fac excepţie moleculele substanţelor care au proprietatea de a forma legături de hidrogen (p. 52) Reţelele cristaline ale acestor substanţe sînt construite din moleculele care, în afară de forţele Van der Waals mai sînt legate între ele prin legături de hidrogen.

Scanned with OKEN Scanner

în apă. În cazurile cînd combinaţiile covalente se dizolvă în apă, soluţiile lor nu conţin ioni şi de aceea nu conduc curentul electric. Acest criteriu trebuie, însă, aplicat cu prudenţă. Aşa, de exemplu, în soluţie apoasă molecula de acid clorhidric, cu structură covalentă, se descompune în ioni din cauza afinităţii mari a apei faţă de proton (180 kcal). În acest caz nu are loc o simplă dizolvare, ci o reacţie chimică

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Drept criteriu pentru deosebirea legăturii covalente de legătura ionică se poate folosi şi energia de legătură.

Dacă se admite că energia unei legături covalente A—B este egală cu semisuma energiilor legăturilor A—A şi B—B

$$E_{AB} = \frac{1}{2} E_{AA} + \frac{1}{2} E_{BB},$$

se poate obţine, în cazul combinaţiilor covalente, o concordanţă satisfăcătoare între energia de legătură calculată şi cea determinată experimental. Aşa, de exemplu, pentru moleculele Br_2, Cl_2, ICl, IBr, NaCl, energiile de legătură calculate sînt (în kcal) 51, 46, 40, şi 14,5, iar cele determinate experimental, 52, 49, 42 şi 14, 5. În cazul legăturilor ionice se constată o discordanţă mare între valorile calculate şi cele determinate experimental. Astfel, în cazul moleculei de NaCl, energia calculată este 37 kcal, iar cea determinată experimental, 98 kcal.

Ca în orice clasificare, la împărţirea legăturilor chimice în legături ionice şi covalente, apar o serie de forme de legături intermediare între cea ionică şi cea covalentă*). Cu toate acestea, existenţa unor deosebiri calitative în structura electronică a legăturilor tipic ionice şi tipic covalente, cît şi unele deosebiri tipice între proprietăţile combinaţiilor cu structură ionică şi cele ale combinaţiilor covalente constituie o confirmare a valabilităţii şi a raţiunii unei asemenea clasificări.

De cele mai multe ori legătura covalentă este formată prin punerea în comun a doi electroni, care aparţineau înainte la doi atomi separaţi

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

Este posibil însă şi un alt mod de formare a legăturii covalente care joacă un rol deosebit de important în chimia combinaţiilor complexe. Astfel, prin adiţia unui proton la amoniac, se formează ionul de amoniu, în care noua legătură N—H este covalentă şi nu se deosebeşte prin nimic de celelalte trei legături, care existau în molecula iniţială de amoniac. Această a patra legătură N—H s-a putut forma numai cu ajutorul perechii de electroni liberi sau neparticipanţi ai azotului din amoniac

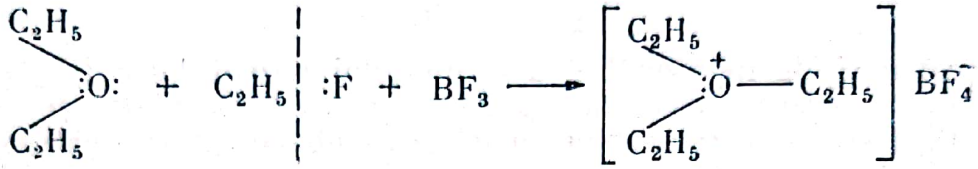
$$H-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}: + H^+ \longrightarrow \left[H-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}-H\right]^+$$

*) În legătură cu aceasta este raţional să se subîmpartă legăturile covalente în : *a*) polare (cu moment electric $\mu = 1 - 2D$) şi *b*) homeopolare ($\mu = 0$).

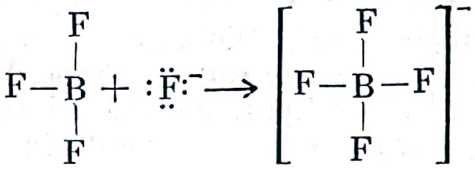
Scanned with OKEN Scanner

Noua legătură covalentă N—H nu se deosebește prin nimic de celelalte trei legături, în afară de modul ei de formare.

În mod analog, la interacțiunea amestecului de fluorură de etil și trifluorură de bor cu un eter, datorită perechii de electroni neparticipanți ai oxigenului în ionul de trietiloxoniu rezultat se formează o legătură covalentă O—C_2H_5



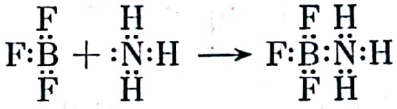
Prin acțiunea trifluorurii de bor asupra anionului de fluor, în anionul BF_4^- se formează, datorită perechii de electroni neparticipanți ai ionului de fluor, o a patra legătură covalentă B—F



Nici aici noua legătură covalentă B—F nu se deosebește prin nimic de celelalte trei legături, ca și în cazul cationului de amoniu cu structura simetrică.

Această legătură c o v a l e n t ă care se formează pe seama perechii de electroni numai a uneia dintre particulele ce reacționează se numește, d u p ă L e w i s ș i S i g d w i c k, l e g ă t u r ă c o o r d i n a t i v ă, (sau semipolară donor-acceptor). Atomul sau ionul care cedează perechea sa de electroni pentru formarea legăturii se numește donor (atomul de azot în prima reacție, atomul de oxigen în a doua și anionul de fluor în a treia). Atomul sau ionul cu înveliș electronic exterior incomplet, care acceptă perechea de electroni se numește acceptor (protonul în prima reacție, cationul etil în a doua, atomul de bor în a treia *).

Legătura coordinativă se poate forma și prin combinarea a două molecule, ca de exemplu :



Întrucît legătura B—N se formează prin punerea în comun a perechii de electroni care aparținea înainte exclusiv azotului, se poate arăta printr-un

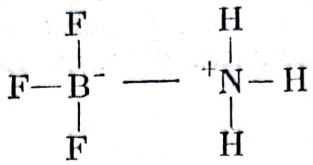
*) Toți reactanții chimici pot fi împărțiți în trei grupe. Reactanți care formează legătura nouă pe seama perechii de electroni a substanței cu care reacționează se numesc e l e c t r o f i l i sau a c c e p t o r i d e e l e c t r o n i (mai rar cationoizi).

Reactanții care formează legătura nouă pe seama perechii sale de electroni neparticipanți se numesc n u c l e o f i l i sau d o n o r i d e e l e c t r o n i (mai rar anionizi).

În reacțiile de mai sus H^+, $C_2H_5^+$ și BF_3 sînt reactanți electrofili, iar NH_3, $(C_2H_5)_2O$ și F^- sînt reactanți nucleofili.

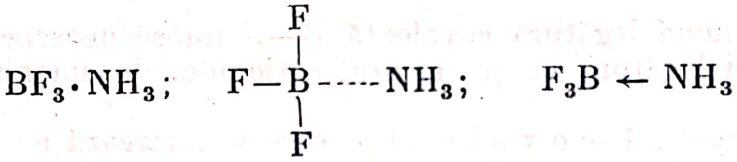
Reactanții care au un electron impar (neîmperecheat) se numesc radicali

simplu calcul aritmetic că atomul de azot capătă o sarcină pozitivă, iar atomul de bor capătă o sarcină negativă (acestea se numesc sarcini formale). Din această cauză, combinația dintre BF_3 și NH_3 se poate reprezenta astfel



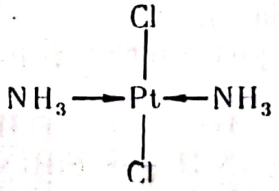
Acest mod de reprezentare a compusului format între BF_3 și NH_3 arată clar, că legătura coordinativă B—N poate fi denumită și legătură semipolară, întrucît ea reprezintă un fel de combinare între legătura covalentă și cea electrovalentă.

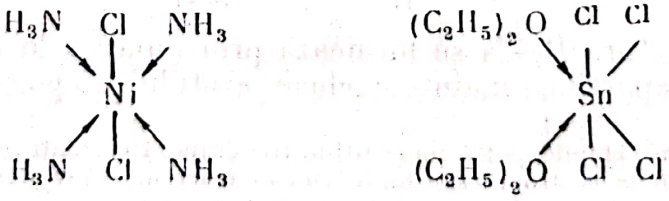
Legătura coordinativă care se formează prin combinarea celor două molecule de mai sus (spre deosebire de cazurile ionilor simetrici NH_4^+ și BF_4^-) se deosebește întrucîtva de celelalte legături covalente, deoarece molecula formată nu este perfect simetrică. Această legătură are, de exemplu, un moment electric mare (2,4—3,5 D). Din această cauză, pentru reprezentarea legăturii coordinative se folosesc deseori alte procedee grafice decît cele utilizate la reprezentarea celorlalte tipuri de legături covalente. Astfel, combinația între BF_3 și NH_3 mai poate fi reprezentată în modul următor



Ultimul mod de reprezentare reflectă mecanismul de formare a legăturii coordinative (ea arată că atomul de azot este cel care cedează perechea de electroni pentru formarea legăturii).

Chimia combinațiilor complexe oferă un foarte mare număr de exemple de legături coordinative. Se pot cita următoarele exemple de combinații complexe

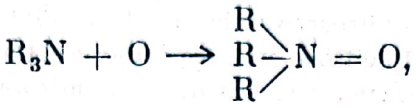




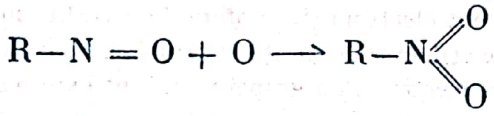
și multe altele*).

*) Nu trebuie considerat însă că toate combinațiile complexe conțin întotdeauna legături coordinative. Așa, de exemplu, mulți cristalohidrați se formează pe seama atracției electrostatice între cationul central al sării metalice și dipolul moleculei de apă (legătură ion-dipol).

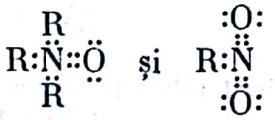
Un exemplu de legătură semipolară, importantă pentru chimia organică, este legătura azotului cu oxigenul în aminoxizi și în nitroderivați. Pentru a lămuri structura acestor substanțe, să studiem două reacții chimice, folosind mai întîi formulele de structură obișnuite, neelectronice. Una din aceste reacții este oxidarea unei amine terțiare cu apă oxigenată, cu formare de aminoxid



a doua reacție este oxidarea nitrozoderivaților la nitroderivați

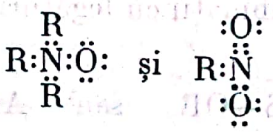


Dacă se reprezintă acum structura electronică a combinațiilor obținute, înlocuind linioarele de valență prin perechi de electroni

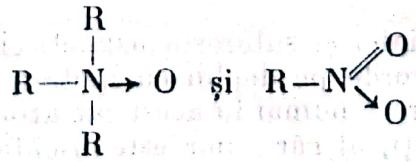


se poate constata că atomul de azot al fiecăreia din aceste combinații este înconjurat de 10 electroni în loc de 8 și prin urmare formulele electronice și formulele de structură clasice corespunzătoare acestora, nu sînt corecte din punctul de vedere al teoriei octetului.

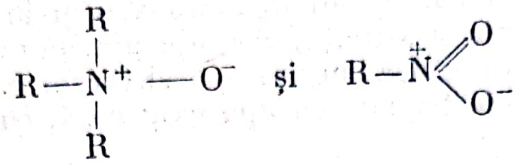
Pentru a satisface regula octetului, formulele electronice trebuie transcrise în modul următor



Însumarea aritmetică a electronilor arată că în aminoxizi azotul este încărcat pozitiv, iar oxigenul, negativ; în nitroderivați azotul este încărcat pozitiv, iar unul din atomii de oxigen este încărcat negativ. Asemenea formule se notează de obicei prescurtat în modul următor

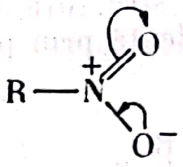


sau mai des



și

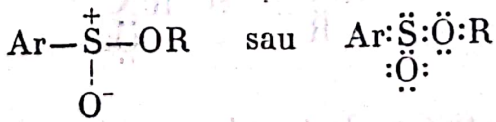
În formula de mai sus a nitroderivatului, legăturile dintre azot și oxigen nu sînt echivalente. În realitate însă, cercetările fizice arată că aceste legături sînt perfect identice din punct de vedere energetic și, prin urmare, perechea de electroni care determină sarcina negativă nu este concentrată în întregime la unul din atomii de oxigen, ci este puțin deplasată spre azot; totodată una din perechile de electroni (perechea de electroni π) ale dublei legături este deplasată de la azot, spre al doilea atom de oxigen. Aceste deplasări sînt limitate de condiția potrivit căreia în jurul fiecăruia din cei trei atomi consideraţi trebuie să existe un nor electronic exterior, cu sarcină egală cu aceea a opt electroni și, în afară de aceasta, ambele legături N—O trebuie să fie identice din punctul de vedere al densității electronice. Toate aceste condiții pe care trebuie să le îndeplinească structura electronică a grupei nitro sînt exprimate de obicei prin următoarea formulă



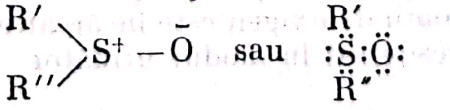
Săgeţile curbe, care indică direcția de deplasare a electronilor corectează formula asimetrică a grupei nitro, dedusă numai pe baza regulii octetului.

Trebuie menționat, că toate aceste formule exacte ale aminoxizilor și ale nitroderivaților se folosesc, de obicei numai atunci cînd se studiază structura și reactivitatea în legătură cu particularitățile fine ale structurii acestor substanțe. În toate celelalte cazuri, pentru simplificare, se folosesc formulele obișnuite de structură, de exemplu $R_3N=O$ și ținînd însă seamă de defectele și avantajele lor.

Un alt exemplu de combinații cu legături semipolare sînt esterii acizilor sulfinici



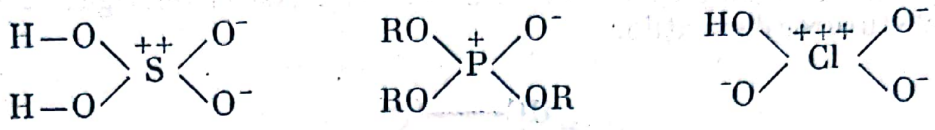
și sulfoxizii



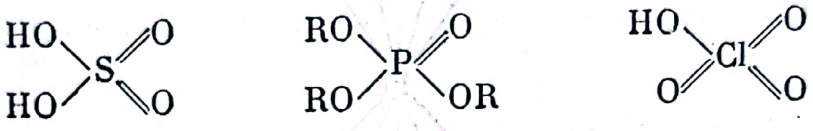
Esterii acizilor sulfinici și sulfoxizii asimetrici pot fi scindați în antipozi optici. Aceasta concordă pe deplin cu ipoteza că aceste combinații au legături semipolare, deoarece numai în acest caz atomul de sulf are o pereche de electroni neparticipanți, al cărei nor este orientat în spațiu într-un mod

bine determinat, jucînd rolul unui al patrulea substituent, deosebit de ceilalți trei; aceasta duce, ca și în cazul combinațiilor cu un atom de carbon asimetric, la apariția la acești compuși a izomeriei optice.

Pînă acum nu s-a rezolvat încă definitiv problema, dacă oxizii superiori și acizii oxigenați ai sulfului, fosforului și ai halogenilor, ca de exemplu

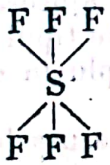


au legături semipolare sau dacă aceste combinații conțin legături duble obișnuite *)

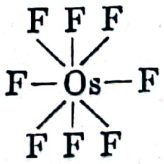


Împotriva existenței legăturilor semipolare în aceste molecule pledează lungimea acestor legături, care se apropie de lungimea legăturilor duble obișnuite, în timp ce lungimea legăturilor semipolare se apropie de lungimea legăturilor simple; momentele electrice ale acestor combinații sînt mult mai mici decît momentele electrice calculate în ipoteza prezenței legăturilor semipolare; legăturile sulfului, fosforului și clorului cu oxigenul, din combinațiile de mai sus, sînt mai puternice din punct de vedere chimic decît legăturile semipolare tipice.

Existența legăturilor semipolare decurge din necesitatea respectării regulii octetului. După cît se pare însă, elementele din perioada a treia și elementele următoare din sistemul periodic al lui Mendeleev pot să nu satisfacă regula octetului. Așa, de exemplu, sulful este hexacovalent în combinația SF_6

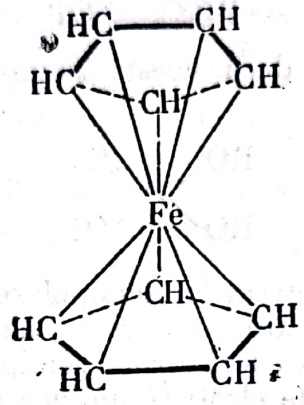


Acest lucru rezultă din marea stabilitate a SF_6 față de reactivii chimici (ea nu se hidrolizează cu alcalii concentrate la cald). Siliciul din fluosilicații de tipul Na_2SiF_6 este hexacovalent, iar osmiul din octafluorura de osmiu este octacovalent



*) Este evident că a doua pereche de electroni (electronii *p*) ai fiecărei duble legături între atomul central și oxigen este mult deplasată spre oxigen. Rămîne nerezolvată numai următoarea problemă: această pereche de electroni aparține în întregime oxigenului sau „deservește" în parte și atomul central (S, P sau Cl)? Această alternativă este reflectată tocmai în cele două tipuri de formule de mai sus.

În molecula diciclopentadienil-fierului (ferocenului) toți cei 6 electroni π ai fiecărui inel ciclopentadienic (sub forma anionului $C_5H_5^-$) dau cu orbitalii d^2sp^3 liberi ai metalului Me^{2+}, legături covalente coordinative orientate aproximativ tetraedric. În jurul atomului de fier se formează un înveliș electronic stabil, de tipul gazului nobil (kripton) compus din 36 de electroni, ceea ce conferă combinației o mare stabilitate. Astfel de legături există în moleculele tuturor derivaților

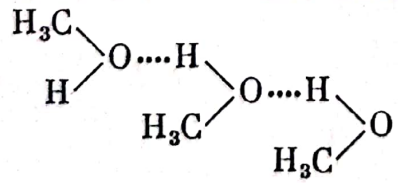


ciclopentadienici și benzenici ai altor metale tranziționale *). Atomii metalici din moleculele acestor substanțe se găsesc în aceeași stare ca și atomul de fier în ionul de hexacianoferat.

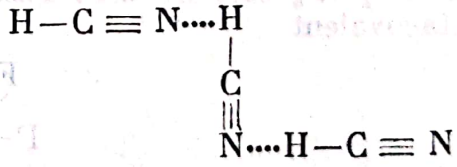
Legătura de hidrogen. Alături de diferitele legături hetero- și homeopolare mai există un anumit tip de legătură, care în ultimele două decenii a atras din ce în ce mai mult atenția chimiștilor. Aceasta este legătura de hidrogen. S-a constatat că atomul de hidrogen poate forma o legătură între doi atomi electronegativi (F, O, N, mai rar Cl și S). Se cunosc cazuri cînd o asemenea legătură se formează cu ajutorul unui atom de hidrogen legat de un atom de carbon în combinații de tipul HCX_3, unde X este un atom sau grupă electronegativă (ca de exemplu în cazul acidului cianhidric HCN sau în hidrocarburi fluorurate).

Cu toate că pînă în prezent natura legăturii de hidrogen nu a fost încă pe deplin elucidată, putem să ne facem o anumită imagine despre ea.

Legătura de hidrogen se formează între atomii electronegativi, dintre care cel puțin unul are o pereche de electroni neparticipanți, de exemplu



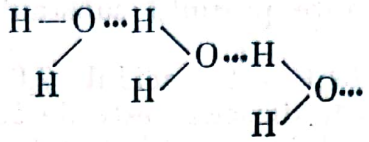
Alcool metilic



Acid cianhidric

* Concepțiile de mai sus asupra naturii legăturilor în combinațiile de tipul ferocenului au fost dezvoltate în lucrările lui E.O. Fischer și colaboratori [23] — [30]. Alți autori, care abordează structura electronică a ferocenului cu ajutorul metodei orbitalilor moleculari, consideră că la formarea legăturilor cu fierul participă numai o parte din electronii π ai inelului ciclopentadienilic [31]—[34].

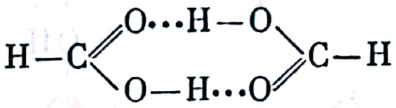
Prin urmare, prin natura sa legătura de hidrogen este probabil electrostatică; ea se formează datorită atracţiei protonului legat covalent de către electronii neparticipanţi ai atomului unei alte molecule. Protonul nu se găseşte la jumătatea distanţei dintre atomii pe care îi leagă (chiar dacă aceştia sînt identici), ci mai aproape de atomul de care este legat covalent. Astfel, în cazul apei



una din distanţele O—H este egală cu 0,99 Å, în cealaltă cu 1,76 Å.

S-a pus problema dacă hidrogenul se găseşte într-o poziţie fixă sau dacă el oscilează între două poziţii de echilibru; în general, această problemă nu a fost lămurită, deşi cercetarea chinhidronei prin metoda atomilor marcaţi arată că, în această combinaţie, hidrogenul care formează legătura de hidrogen, se găseşte într-o poziţie fixă [14].

Legătura de hidrogen are o energie mică, de ordinul 5—10 kcal/mol, în timp ce energia unei legături normale, de exemplu a legăturii O—H este egală cu 109 kcal/mol, iar a legăturii H—F, 148 kcal/mol. La topirea gheţii se rup aproximativ 15% din legăturile de hidrogen, iar prin încălzirea apei la 40°C se rup circa jumătate din legăturile de hidrogen. Vaporii de apă nu conţin practic legături de hidrogen. La topirea alcoolilor, legăturile de hidrogen nu se rup aproape de loc, dar, la evaporarea alcoolilor ele se rup complet. Legăturile de hidrogen din acizii carboxilici nu se rup nici la evaporare; din această cauză, acidul formic de exemplu, există în fază de vapori, sub formă de dimeri



Dar şi în acest caz, energia legăturii de hidrogen este de numai 7,0 kcal/mol.

Legăturile de hidrogen exercită o influenţă puternică asupra proprietăţilor fizice ale substanţelor. Tocmai legăturile de hidrogen determină asocierea apei şi alcoolilor şi, prin urmare, punctele lor de fierbere anormal de ridicate, în comparaţie de exemplu cu hidrogenul sulfurat şi mercaptanii. Proprietatea alcoolilor, aminelor, a acizilor organici, a amidelor de a se dizolva în apă se datoreşte formării unor legături de hidrogen cu moleculele apei.

Legăturile de hidrogen pot fi puse în evidenţă cu ajutorul spectrelor în infraroşu şi al spectrelor Raman.

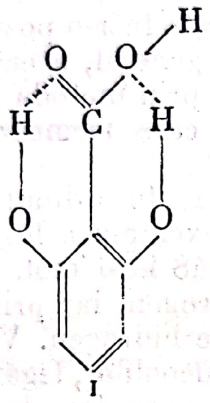
Aşa de exemplu în spectrele în infraroşu ale combinaţiilor conţinînd grupa funcţională — OH, apare de obicei un maxim pronunţat în domeniul 3650—3590 cm^{-1}. Dacă însă hidrogenul grupei hidroxil participă la legătura de hidrogen intermoleculară, atunci în locul maximului pronunţat se observă o bandă deplasată către lungimi de undă mai mici (3400—3200 cm^{-1}). Deplasarea este cu atît mai pronunţată, cu cît legătura de hidrogen formată este

mai puternică (o deplasare de 35 cm^{-1} corespunde unei energii egale cu 1 kcal/mol).

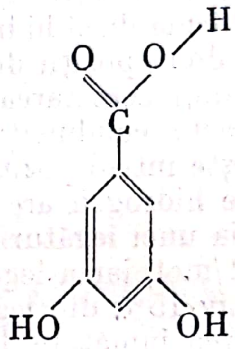
În spectrele Raman ale compușilor hidroxilici în cazul existenței legăturii de hidrogen intermoleculare apare în locul benzii înguste, obișnuite, cu frecvența de aproximativ 3670 cm^{-1}, o bandă lată, deplasată către frecvențe mai joase.

Particularități interesante prezintă substanțele conținînd legături de hidrogen intramoleculare.

Un exemplu concludent este acidul 2,6-dihidroxibenzoic (γ-resorcilic) (I) a cărui constantă de disociere este de 550 de ori mai mare decît constanta de disociere a acidului 3,5-dihidroxibenzoic izomer (α-resorcilic) (II) care nu conține legătură de hidrogen intramoleculară



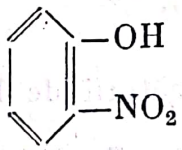
I



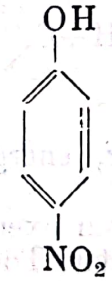
II

$K = 5{,}0 \cdot 10^{-5}$ la 25°C $K = 9{,}1 \cdot 10^{-5}$ la 25°C

O influență interesantă a legăturilor intramoleculare asupra proprietăților fizice se poate observa comparînd *orto*- și *para*-nitrofenolii (III și IV)

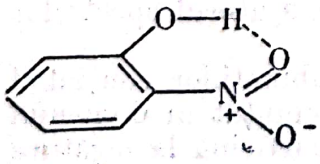


III



IV

Ambele substanțe conțin legături de hidrogen, însă în cazul *orto*-nitrofenolului, această legătură este intramoleculară, spre deosebire de *p*-nitrofenolul, în care legătura este intermoleculară. Ca urmare, izomerul *para* prezintă asociație moleculară pe cînd izomerul *orto* nu prezintă asociație moleculară. În afară de aceasta, izomerul *orto* este mult mai volatil și mai solubil în solvenți nepolari decît izomerul *para*.

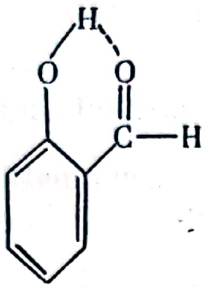


În majoritatea cazurilor în care a fost constatată legătura de hidrogen intramoleculară, atomul de hidrogen face parte dintr-un ciclu plan compus

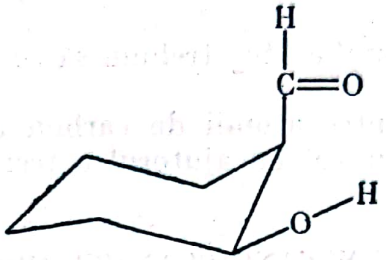
din șase atomi; fiecare din ceilalți cinci atomi ai ciclului posedă cîte un electron π.

Legătura de hidrogen intramoleculară nu apare atunci cînd formarea ciclului plan este imposibilă sau îngreunată.

Astfel, legătura de hidrogen există în molecula aldehidei salicilice (V) dar nu și în analogul aliciclic al acestei substanțe (VI)

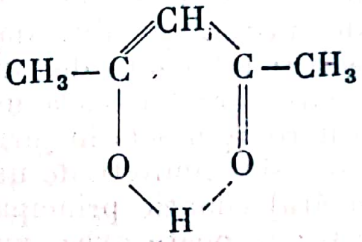


V

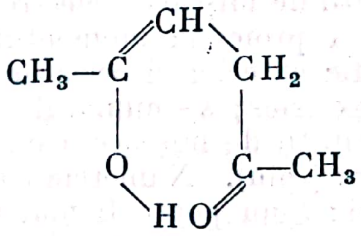


VI

Legătura de hidrogen există în moleculele formei enolice a esterului acetilacetic și în moleculele formei enolice a acetilacetonei (VII), dar nu există în molecula formei enolice a acetonilacetonei (VIII), unde formarea ei ar implica apariția unui ciclu neplan de 7 atomi



VII

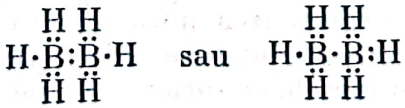


VIII

Legăturile de hidrogen sînt foarte răspîndite în special în chimia organică, unde ele au un rol important; studiul lor va contribui la lămurirea structurii și proprietăților multor combinații organice.

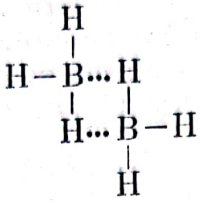
Legătura monoelectronică și trielectronică. Existența legăturii monoelectronice trebuie admisă în ionul H_2^+, unde doi protoni sînt legați printr-un electron.

Se consideră uneori că molecula diboranului are legături monoelectronice; din această cauză, se atribuie acestei molecule una din următoarele formule



Dar diamagnetismul diboranului, care denotă absența unor electroni impari, pledează împotriva unei asemenea structuri. După cît se pare, ar fi mai corect să se admită, după B.V. Nekrasov, prezența la diboran a unor legături speciale care se aseamănă formal cu legăturile de hidrogen. Mecanismul

formării acestor legături este însă fără îndoială altul, decît mecanismul formării legăturilor de hidrogen



În cazul ionului He_2^+ trebuie să se admită existența unei legături tri-electronice.

Legătura între atomii de carbon ai multor combinații aromatice se realizează de fapt tot cu ajutorul a trei electroni.

CONCEPȚIILE MECANIC-CUANTICE DESPRE STRUCTURA ÎNVELIȘULUI ELECTRONIC AL ATOMULUI DE CARBON

Conform principiilor mecanicii cuantice, starea unui electron dintr-un atom se caracterizează prin patru numere, numite numere cuantice : n, l, m și s, unde n este numărul cuantic principal care determină în esență energia electronului; l—numărul cuantic orbital (azimutal) care caracterizează momentul cantității de mișcare a electronului; m—numărul cuantic magnetic care caracterizează proiecția momentului cantității de mișcare pe direcția cîmpului magnetic exterior și orientarea orbitalului electronului față de cîmpul magnetic exterior; s—numărul cuantic de spin care caracterizează un moment al cantității de mișcare a electronului, datorit rotației sale în jurul propriei sale axe (spin). Numerele cuantice l, m, n și s sînt limitate de următoarele condiții : l nu poate fi mai mare decît numărul cuantic principal minus o unitate; m poate avea $2l + 1$ valori diferite; s poate avea numai două valori : $+\frac{1}{2}$ și $-\frac{1}{2}$. În afară de aceasta, învelișul electronic al unui atom polielectronic este astfel alcătuit, încît se respectă întotdeauna principiul lui Pauli potrivit căruia un atom nu poate avea 2 electroni cu toate cele 4 numere cuantice identice.

Valorile posibile ale lui l, m și s pentru un n dat sînt prezentate în tabela 1.1.

Din datele tabelei se vede că în atom pot exista numai doi electroni cu $n = 1$, opt electroni cu $n = 2$, optsprezece electroni cu $n = 3$ și în general $2n^2$ electroni cu număr cuantic principal n.

S-a adoptat unanim următoarea notație convențională a electronilor : valoarea numărului cuantic principal n se indică printr-o cifră (sau prin literele K, L, M, N etc.,) iar numerele cuantice orbitale l, egale cu 0,1, 2, 3 etc., se notează prin literele s p, d, f etc. Numărul electronilor cu aceiași n și l (și prin urmare cu m și s diferiți) se indică printr-o cifră care se notează ca exponent. Astfel, electronul atomului de hidrogen, la care $n = 1$ și $l = 0$, se notează $1s$. Învelișul electronic al atomului de heliu format din doi electroni cu aceiași n și l ($n = 1$, $l = 0$), se notează $1s^2$. Învelișul electronic al

Tabela 1.1

Valorile numerelor cuantice

n	l	m	s
1	0	0	$+\frac{1}{2}$; $-\frac{1}{2}$
2	0	0	$+\frac{1}{2}$; $-\frac{1}{2}$
	1	$-1; 0; +1$	$+\frac{1}{2}$; $-\frac{1}{2}$
3	0	0	$+\frac{1}{2}$; $-\frac{1}{2}$
	1	$-1; 0; +1$	$+\frac{1}{2}$; $-\frac{1}{2}$
	2	$-2; 1; 0; +1; +2$	$+\frac{1}{2}$; $-\frac{1}{2}$

litiului este format din trei electroni: doi dintre aceştia sînt identici cu ai atomului de heliu ($n = 1, l = 0$), iar al treilea se caracterizează prin numărul cuantic principal egal cu 2 şi prin numărul cuantic orbital egal cu zero. De aceea învelişul electronic al litiului se notează $1s^22s$.

După acest principiu structura învelişurilor electronice ale atomilor care formează primele două perioade ale sistemului periodic al lui D. I. Mendeleev se poate nota aşfel

H .....$1s$
He .....$1s^2$
Li.....$1s^22s$
Be.....$1s^22s^2$
B .....$1s^22s^22p$
C .....$1s^22s^22p^2$
N .....$1s^22s^22p^3$
O .....$1s^22s^22p^4$
F .....$1s^22s^22p^5$
Ne .....$1s^22s^22p^6$

Un alt mod de a figura schematic distribuţia electronilor în atomi după nivelele de energie constă în reprezentarea electronilor prin săgeţi, repartizate în căsuţe care reprezintă stările posibile ale acestor electroni ($1s, 2s, 2p$ etc.) (v. tabela din p. 58). Deosebirile dintre spinii acestor electroni se reprezintă prin sensul diferit al săgeţilor. Conform principiului lui Pauli, în fiecare căsuţă nu pot exista decît doi electroni cu spini antiparaleli.

În concordanţă cu teoria cuantică, numărul electronilor neîmperecheaţi ai atomului elementului respectiv reprezintă valenţa sa; prin urmare, hidrogenul, litiul şi fluorul sînt monovalenţi, azotul este trivalent, oxigenul bivalent; aceasta concordă bine cu datele experimentale. Toţi electronii atomilor de

Scanned with OKEN Scanner

heliu şi neon sînt împerecheaţi, ceea ce concordă cu inerţia acestor atomi. În cazul beriliului, borului, carbonului, valenţele stabilite în acest fel contrazic datele experimentale (valenţele reale sînt indicate în paranteze).

În chimia organică interesează în primul rînd valenţa carbonului. În mecanica cuantică se presupune că prin excitare carbonul bivalent se transformă în carbon tetravalent

$$1s^2 2s^2 2p^2 \longrightarrow 1s^2 2s 2p^3$$

Posibilitatea decurgerii unui asemenea proces, care necesită un consum mare de energie (161,5 kcal/mol), se explică prin faptul că acest consum de energie se compensează cu prisosinţă prin formarea a două legături noi ale carbonului tetravalent (186 kcal/mol).

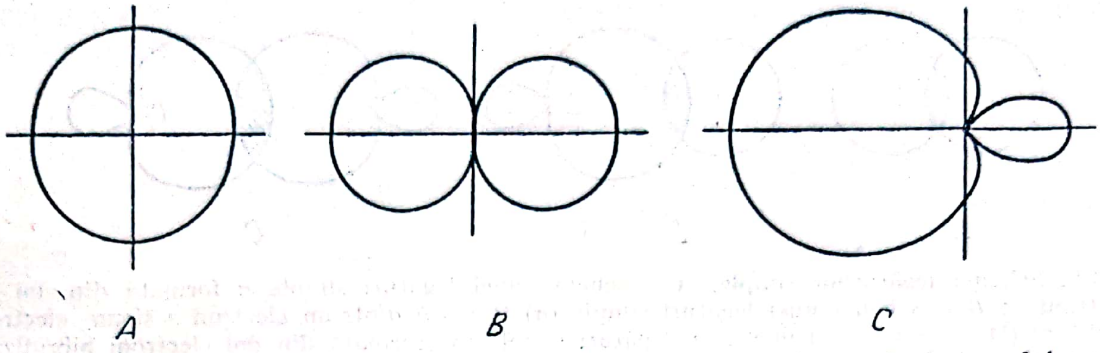
Atomul	Starea electronului					Valenţa
	1s	2s	2p			
H	↑					1
He	⇅					0
Li	⇅	↑				1
Be	⇅	⇅				0 (2)
B	⇅	⇅	↑			1 (3)
C	⇅	⇅	↑	↑		2 (4)
N	⇅	⇅	↑	↑	↑	3
O	⇅	⇅	⇅	↑	↑	2
F	⇅	⇅	⇅	⇅	↑	1
Ne	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	0

Trebuie menţionat că raţionamentul de mai sus cu privire la excitarea carbonului şi transformarea lui din starea bivalentă în cea tetravalentă este important numai pentru mecanica cuantică, deoarece permite înlăturarea contradicţiei dintre teorie şi experienţă. În realitate însă excitarea carbonului de la starea bivalentă la cea tetravalentă este un proces imaginar. Chimistul are întotdeauna de a face cu carbon în prima, a doua sau a treia stare de valenţă, care sînt considerate convenţional stări ale carbonului tetravalent (v. p. 59—61), chiar dacă este vorba de carbon elementar sub formă de grafit sau diamant.

La cercetarea atomului de carbon din punct de vedere al mecanicii cuantice apare şi o altă dificultate, şi anume faptul că norii electronilor *s*

Scanned with OKEN Scanner

și p au o configurație spațială diferită. Norul electronilor s are forma unei sfere, iar norul electronilor p are forma de opt (fig. 1.5 A, B)



1.5. Formele norilor electronici. A — norul electronului s; B — norul electronului p; C — norul hibridizat.

Este ușor de văzut că cele patru legături ale atomului de carbon excitat ($1s^2 2s 2p^3$) cu ceilalți atomi trebuie să se formeze prin trei electroni p și un electron s și prin urmare, una din legăturile de valență trebuie să se deosebească prin configurația sa spațială de celelalte trei, ceea ce este în contradicție cu întreaga experiență a chimiei organice. Pentru a înlătura această nepotrivire s-a emis ipoteza că orbitalii celor trei electroni p și orbitalul electronului s se întrepătrund (hibridează), formîndu-se patru orbitali identici „hibridizați", îndreptați din centrul unui tetraedru regulat spre vîrfurile acestuia.

Această hibridizare se numește hibridizarea sp^3. Orientarea valențelor într-o astfel de hibridizare coincide cu direcția axelor unui tetraedru, care formează între ele unghiul de 109°28′.

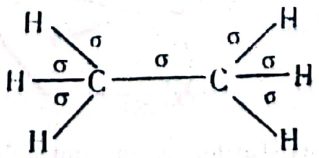
Pentru comparație, în figura 1.5 sînt reprezentate formele norilor electronici s și p și a norului hibridizat.

STRUCTURA ELECTRONICĂ A LEGĂTURILOR CARBON—CARBON SIMPLE ȘI MULTIPLE

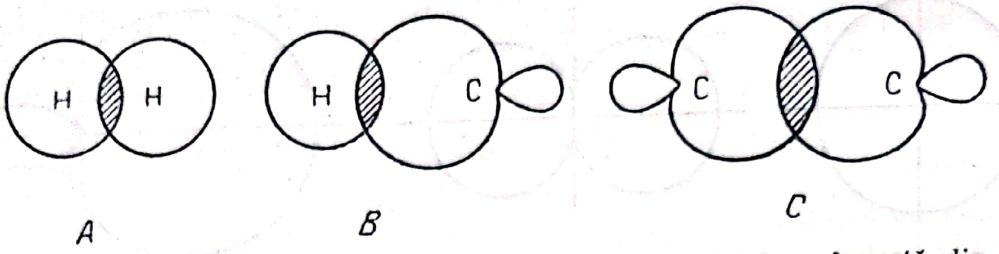
După concepțiile actuale, electronul formează o legătură în acea direcție, în care densitatea norului electronic este maximă; astfel se realizează întrepătrunderea maximă a orbitalilor celor doi electroni care formează legătura. În figura 1.6 sînt reprezentate schemele legăturilor.

În cazul legăturii simple (reprezentată printr-o linioară de valență) întrepătrunderea maximă are loc de-a lungul dreptei care unește cei doi atomi (fig. 1.6). Această legătură covalentă simplă se numește legătură σ, iar electronii care o formează se numesc electroni σ.

Molecula etanului, de exemplu, are șapte legături σ



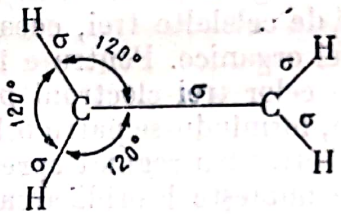
făcînd între ele un unghi de 109°28′. Se spune că atomii de carbon din aceste combinații se găsesc într-o *stare de valență primară* (hibridizare sp^3).



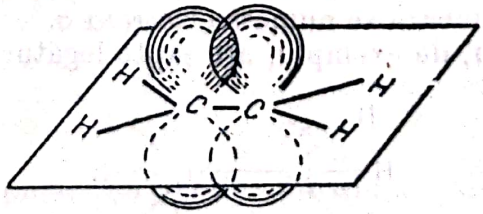
A B C

1.6. Schema legăturilor simple. *A* — schema unei legături simple σ formată din doi electroni *s*; *B* — schema unei legături simple (σ) formată dintr-un electron *s* și un electron hibridizat (H—C); *C* — schema unei legături simple (σ) formată din doi electroni hibridizați (C—C). Domeniile de întrepătrundere a norilor electronici sînt haşurate.

După cum s-a stabilit prin cercetări spectroscopice, molecula etilenei are cinci legături σ, care fac între ele un unghi de 120° și care se găsesc în același plan



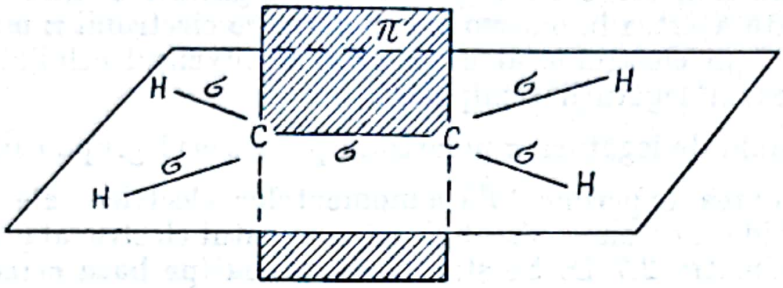
Într-o astfel de așezare a legăturilor în etilenă, la fiecare atom de carbon rămîne cîte un electron neîmperecheat. Acești electroni nu mai pot forma o a doua legătură σ între atomii de carbon. De aceea acești electroni neîmperecheați ai atomilor de carbon formează un nou tip de legătură, calitativ deosebită de prima prin întrepătrunderea celor doi nori electronici în formă de opturi care sînt perpendiculari pe planul moleculei de etilenă (fig. 1.7). Această legătură poartă numele de legătură π, iar electronii care o formează se numesc electroni π. Deoarece se presupune că trei legături σ ale atomului de carbon din etilenă se formează prin participarea electronilor hibridizați, iar legătura π prin participarea unui electron *p* „pur", (adică, din cei patru electroni ai atomului de carbon se hibridizează un electron *s* și numai doi din cei trei electroni *p*), hibridizarea atomilor de carbon din molecula etilenei se denumește hibridizare sp^2.



1.7. Schema legăturilor π în moleculele etilenei.

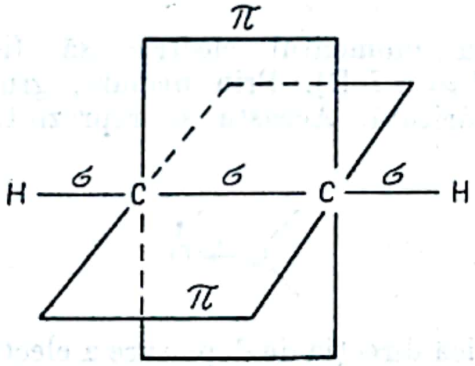
Structura moleculei de etilenă mai poate fi reprezentată schematic așa cum se arată în figura 1.8.

În molecula etilenei, atomii de carbon se găsesc în *stare de valență secundară*. În aceeași stare de valență se găsește și carbonul în combinațiile aromatice (amănunte v. cap. VIII).



1.8. Schema dispoziției legăturilor σ și π în molecula etilenei. Suprafața haşurată reprezintă planul legăturii π. Ea este perpendiculară pe planul legăturilor σ din moleculă.

Carbonul din molecula acetilenei se găsește în *stare de valență terțiară*. În această moleculă toți cei patru atomi sînt dispuși de-a lungul unei drepte, iar unghiurile dintre legăturile σ sînt de 180° (hibridizare *sp*). Cele două legături π sînt dispuse în două plane perpendiculare între ele (fig. 1.9), ce se intersectează.



1.9. Schema legăturilor σ și π în molecula acetilenei.

Prin urmare, după datele mecanicii cuantice, cele două legături carbon—carbon din molecula etilenei și cele trei legături din molecula acetilenei (o legătură σ și două legături π echivalente) nu sînt identice ca structură electronică *).

Legăturile π sînt foarte răspîndite în combinațiile organice; cu ajutorul acestor legături se pot lega între ei nu numai atomii de carbon, ci și atomii

*) L. Pauling a arătat că există și o altă posibilitate de reprezentare mecanic-cuantică a structurii dublei legături [36]. În acest caz dubla legătură se reprezintă ca un ansamblu de două legături identice recurbate („bent-bonds"). După datele lui Pauling, această reprezentare este preferabilă reprezentării σ, π deoarece concordanța cu funcția de undă corectă a dublei legături este mai bună.

Scanned with OKEN Scanner

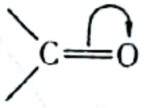
de azot, stibiu, arsen etc., precum și atomii de carbon cu atomii de oxigen, azot, sulf etc.

În cazurile cînd legătura π se formează între atomi cu electronegativități diferite, ea este polarizată, adică electronii π care o formează sînt deplasați spre atomul mai electronegativ. În acest caz polarizarea legăturii π este totdeauna mai mare decît polarizarea legăturii σ care unește aceiași atomi. Cu toate acestea la o asemenea polarizare electronii π nu trec în întregime din învelișul electronic al unui atom în învelișul celuilalt, așa cum se întîmplă în cazul legăturii semipolare.

Ca exemplu de legătură π polarizată poate servi grupa carbonil $\rangle C{=}O$. Prin determinarea experimentală a momentelor electrice ale unui număr mare de aldehide și cetone s-a stabilit că momentul electric al grupei carbonil este de aproximativ 2,7 D. Se știe de asemenea (pe baza cercetării eterilor) că momentul electric al legăturii σ a grupei C—O este egal cu 1,2 D. Dacă polarizarea legăturii π ar fi de același ordin, atunci momentul electric al grupei carbonil ar fi trebuit să fie egal cu 1,2 + 1,2 = 2,4 D *). În realitate însă momentul electric al grupei carbonil este mai mare și prin urmare legătura π este mai polarizată decît legătura σ a grupei C—O. Pe de altă parte, dacă se presupune că legătura π este polarizată la limită și, prin urmare, grupa carbonil are o legătură semipolară

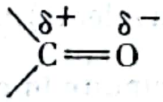
$$\rangle C^{+} - O^{-}$$

ar fi de așteptat ca momentul electric să fie de ordinul 5,7 D ($\mu = 4{,}8.10^{-10} \cdot 1{,}2.10^{-8} = 5{,}7$ D). Prin urmare, grupa carbonil conține o legătură π parțial polarizată. Aceasta se reprezintă de obicei în modul următor



Săgeata curbă indică direcția de deplasare a electronilor π, adică direcția de polarizare a legăturii π.

Datorită acestei polarizări (și în parte datorită polarizării legăturii σ), atomul de carbon capătă o anumită sarcină pozitivă (parțială), iar atomul de oxigen, o anumită sarcină negativă (tot parțială)



Prezența acestor sarcini determină în mare măsură comportarea chimică a compușilor carbonilici.

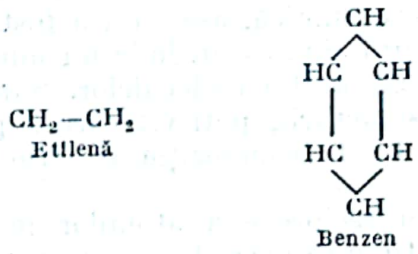
*) Mai exact, ar fi de așteptat ca în acest caz grupa carbonil să aibă un moment electric mai mic decît 2,4 D, deoarece distanțele interatomice din grupa C=O sînt puțin mai mici decît în grupa C—O.

Menționăm în special punctul de vedere al lui Cicibabin*) asupra naturii combinațiilor etilenice, acetilenice și aromatice. Esența acestui punct de vedere constă în principiu, în următoarele:

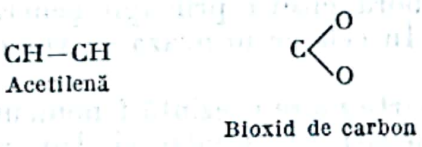
În chimia anorganică existența unei valențe variabile la multe elemente este, după cum se știe, universal admisă. În același timp, în chimia organică se obișnuiește să se considere că în compușii organici de toate tipurile (hidrocarburi parafinice, etilenice, acetilenice, aromatice sau derivații lor) carbonul este în mod obligatoriu tetravalent. Dacă atomul de carbon nu este legat de alți patru atomi, ci numai de trei, pentru păstrarea tetravalenței lui se admite prezența unei legături duble între atomul de carbon și unul dintre atomii de care este legat. În mod analog, dacă atomul de carbon este legat numai de alți doi atomi, pentru a păstra tetravalența lui se admite prezența unei legături triple sau a două legături duble. Cu toate acestea, chiar în ipoteza existenței legăturilor duble și triple, principiul tetravalenței carbonului nu se poate aplica întotdeauna riguros. Astfel, în molecula oxidului de carbon și în izonitrili, carbonul nu este tetravalent, ci probabil, bivalent; carbonul din trifenil-metil, legat de trei radicali fenil, este trivalent. Prin urmare, faptele existente obligă să se admită, cel puțin în principiu, existența unui carbon cu valență variabilă.

A. E. Cicibabin definește valența ca „număr care arată câți atomi sînt legați direct de un atom dat". Această definiție face imposibilă admiterea legăturilor duble și triple, deoarece nici un atom nu poate fi legat de două sau trei ori de un atom de carbon.

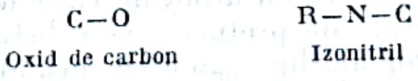
După teoria lui A. E. Cicibabin, cei doi atomi de carbon din etilenă și toți cei șase atomi de carbon din benzen, sînt trivalenți



atomii de carbon din acetilenă și din bioxidul de carbon sînt bivalenți



iar cei din oxidul de carbon și din izonitrili sînt monovalenți



Pentru a evita confuziile, A. E. Cicibabin propune să se facă distincție între valență în sensul folosit de el și valență în sensul obișnuit, considerată convențional constantă și să se folosească expresia de „atomicitate" sau „capacitate de legătură" pentru primul caz.

*) Acest punct de vedere a fost emis și de alți savanți (de ex. A. Werner, S. S. Namiotkin ș.a.), dar a fost dezvoltat mai consecvent de A. E. Cicibabin.

În monografia sa „Cercetări în problema carbonului trivalent" [37] el a studiat din acest punct de vedere un material destul de bogat din chimia organică.

Aceste concepții ale lui Cicibabin nu au găsit aproape nici un adept.

CONCEPȚIILE MODERNE ASUPRA STRUCTURII CHIMICE A MOLECULELOR ȘI ASUPRA REACTIVITĂȚII LOR

Ca orice teorie științifică, teoria structurii chimice se dezvoltă pe măsură ce se acumulează material experimental nou.

În ultimele două—trei decenii s-a acumulat un vast material experimental, care a necesitat dezvoltarea teoriei structurii chimice. Majoritatea acestor date noi se referă la problema influenței reciproce a atomilor în molecule. Cele mai importante dintre aceste date se referă la influența reciprocă între atomi legați indirect, la transmiterea influenței reciproce printr-o catenă de legături conjugate, la perturbarea influenței reciproce din cauza împiedecărilor sterice, la reactivitatea combinațiilor aromatice și a dienelor, precum și la stabilitatea unor radicali liberi, la culoarea combinațiilor organice și la multe alte fenomene.

Acumularea de noi date experimentale în chimia organică, folosirea celor mai noi metode fizice de cercetare și aplicarea metodelor mecanicii cuantice la studiul structurii moleculelor au dus la îmbogățirea și dezvoltarea noțiunii de structură chimică, așa cum a fost formulată de Butlerov; astăzi noțiunea de structură chimică include nu numai modul de legare chimică a atomilor, ci și configurația moleculelor. Sub acest aspect, principiul fundamental al teoriei structurii, potrivit căruia proprietățile chimice ale moleculei sînt determinate de compoziția și structura ei chimică, rămîne pe deplin valabil.

Problema influenței reciproce a atomilor în moleculă s-a dezvoltat foarte mult și în ultimul timp i se acordă o importanță din ce în ce mai mare.

Pe baza unui bogat material experimental, interpretat în lumina concepțiilor moderne asupra structurii atomului și asupra naturii legăturii chimice, s-au putut elabora cîteva principii generale referitoare la influența reciprocă a atomilor. În cele ce urmează se vor cerceta cele mai importante din aceste principii.

O importanță foarte mare prezintă fenomenul mult studiat al influenței reciproce a atomilor legați direct între ei. Dintre nenumăratele exemple de asemenea influență reciprocă se poate cita variația caracterului chimic al atomului de hidrogen în funcție de atomul de care este legat*). Astfel, dacă atomul de hidrogen este legat de un atom de carbon (legătura C—H) el se elimină foarte greu sub formă de proton și se substituie foarte greu cu un metal sub acțiunea metalelor alcaline; un asemenea atom de hidrogen nu este în general, capabil să se substituie cu metale sub acțiunea hidroxizilor alcalini. Atomul de hidrogen legat de un atom de oxigen (legătura O—H) este mult mai mobil și poate fi ușor substituit, de exemplu cu sodiu sub acțiunea

*) O importanță mare au stările de valență ale atomilor. Trebuie remarcat de asemenea, că uneori se manifestă puternic și influența atomilor legați indirect (v. amănunte la p. 65 și următoarele).

Scanned with OKEN Scanner

sodiului metalic. Dacă însă hidrogenul este legat de un atom de fluor (sau de alt halogen), el poate fi substituit uşor cu metale, chiar sub acţiunea hidroxizilor metalici; legătura H—F se rupe chiar sub acţiunea apei.

Caracterul chimic diferit al hidrogenului în legăturile C—H, O—H şi F—H se datoreşte polarităţii şi polarizabilităţii diferite a acestor legături.

P o l a r i t a t e a u n e i l e g ă t u r i este determinată de electronegativitatea atomilor care o formează, adică de capacitatea atomilor din moleculă de a atrage electroni.

Cu cît atomul este mai electronegativ, cu atît el atrage mai puternic electronii.

Pentru exemplificare, se dau valorile electronegativităţii cîtorva elemente (în electron-volţi)

H	2,2	Si	1,8	As	2,0
C	2,5	P	2,1	Se	2,4
N	3,0	S	2,5	Br	2,8
O	3,5	Cl	3,0	I	2,5
F	4,0				

Caracteristici importante ale atomilor sînt *afinitatea pentru electroni* şi *potenţialul de ionizare.*

Afinitatea atomului pentru electron se determină prin energia degajată la captarea electronului de către un atom neutru. Pentru exemplificare dăm cîteva valori ale acestei energii (în electron volţi) : H(0,754), C(1,1), O(1,47), F(3,6), Cl(3,8), Br (3,5), I (3,2).

Potenţialul de ionizare este intensitatea cîmpului electric la care se produce ruperea electronului din atomul neutru; potenţialul de ionizare este în directă legătură cu energia de ionizare.

Dăm mai jos potenţialele de ionizare ale cîtorva atomi neutri (în eV)

H	13,6	Be	9,3	C	11,2	F	17,42
He	24,5	Mg	7,6	Si	8,1	Cl	13,0
Li	5,4	Ca	6,1	N	19,6	Br	11,8
Na	5,1	Hg	10,4	P	11,0	I	10,5
K	4,3	B	8,3	O	14,3		
Cu	7,7	Al	6,0	S	10,3		
Ag	7,6						

Firește că există o corespondenţă riguroasă între valoarea afinităţii pentru electron a atomului respectiv, potenţialul său de ionizare şi electronegativitate.

Astfel cu cît afinitatea pentru electron este mai mare, cu atît şi potenţialul de ionizare şi electronegativitatea au valori mai mari.

Polaritatea diferitelor legături poate fi caracterizată cantitativ prin diferenţa dintre electronegativităţile atomilor care formează aceste legături. Cu cît diferenţa este mai mare, cu atît legătura este mai polară.

Scanned with OKEN Scanner

În cele ce urmează se compară diferențele (Δ) între electronegativitățile legăturilor dintre cîțiva atomi

Legătura	Δ	Legătura	Δ	Legătura	Δ
C—H	0,4	H—Br	0,7	C—F	1,5
Si—H	0,3	H—I	0,4	C—Cl	0,5
N—H	0,9	C—N	0,5	C—Br	0,3
O—H	1,4	C—O	1,0	C—I	0,0
H—F	1,9	C—S	0,5	Br—Cl	0,2
H—Cl	0,9				

Din aceste valori ale lui Δ se vede, că polaritatea legăturilor dintre hidrogen și carbon, oxigen și fluor, crește în ordinea C—H < O—H < F—H.

Un alt factor important care trebuie luat în considerație la studiul influenței reciproce a atomilor legați direct este polarizabilitatea atomilor și polarizabilitatea legăturilor determinată de ea.

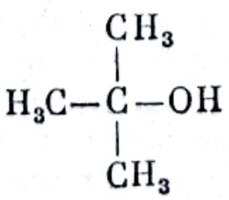
Așa de exemplu, molecula etilenei este nepolară; cu toate acestea ea adiționează ușor reactanți electrofili, întrucît legătura π se polarizează ușor sub acțiunea reactantului care o atacă

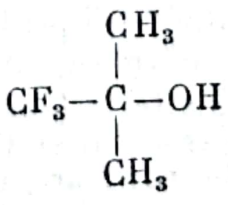
$$CH_2{=}{=}CH_2 \longrightarrow \overset{\delta^+}{CH_2}{=}\overset{\delta^-}{CH_2}$$

Reactivitatea mare a iodurilor de alchil (de exemplu în reacțiile de substituție nucleofilă) poate fi atribuită în întregime ușoarei polarizabilități a legăturii C—I, deoarece în molecula care nu este supusă reacției această legătură (spre deosebire de legăturile C—F, C—Cl, C—Br) este practic nepolară (Δ = 0). Polarizabilitatea unui atom crește cu scăderea electronegativității sale, întrucît este evident că, cu cît se rup mai greu electronii dintr-un atom, cu atît mai greu se deformează, se polarizează învelișul său electronic. Pe de altă parte, polarizabilitatea crește cu dimensiunea învelișului electronic al atomului.

Prin urmare, influența reciprocă a atomilor legați direct este determinată de natura (electronegativitatea) lor sau, cu alte cuvinte, de polaritatea și polarizabilitatea legăturilor dintre ei.

O problemă foarte importantă și extrem de interesantă este aceea a influenței reciproce a atomilor care nu sînt legați direct între ei, ci sînt separați printr-un sistem de legături simple. În chimia organică se cunosc numeroase fapte care confirmă existența unei interacțiuni între atomi care nu sînt legați direct între ei. La alcooli această influență poate fi exemplificată prin deosebirea între proprietățile trimetilcarbinolului și ale trifluormetildimetilcarbinolului





În timp ce aciditatea primului se manifestă foarte slab, al doilea este un acid care dislocuește acidul carbonic din sărurile sale.

Foarte caracteristică este deosebirea în tăria acizilor și bazelor, de exemplu, deosebirea între tăria acizilor grași inferiori și a celor obținuți la substituirea unuia dintre atomii de hidrogen din catena hidrocarbonată cu F, Cl, Br, I, NO_2, CN, CH_3 etc.

Așa, de exemplu, constantele de disociere ale acizilor acetici substituiți, date mai jos, arată că halogenii legați indirect de atomul de carbon al grupei carboxil exercită asupra acestuia o influență deosebită pentru fiecare caz în parte.

Datele experimentale arată că această influență scade la creșterea numărului de atomi intermediari, după cum se poate vedea în cazul acizilor ω-clor-substituiți

	$K.10^5$
$CH_3(CH_2)_nCOOH$	1,35—2
$Cl—CH_2—COOH$	155
$Cl—CH_2—CH_2—COOH$	8,5
$Cl—CH_2—CH_2—CH_2COOH$.....	~3,0
$Cl—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$	~2,0

În cazul acidului δ-clorvalerianic, valoarea constantei de disociere este apropiată de valoarea constantei acizilor grași nesubstituiți.

Halogenii mai electronegativi influențează mai puternic constanta de disociere a acizilor iar constantele de disociere ale acizilor di- și trihalogenați sînt comparabile cu constantele de disociere ale acizilor anorganici

	$K.10^5$
$H—CH_2—COOH$	1,76
$I—CH_2—COOH$	75
$Br—CH_2—COOH$	138
$Cl—CH_2—COOH$	155
$F—CH_2—COOH$	217
$Cl_2CH—COOH$	5140
$Cl_3C—COOH$	121000
$H_3PO_4(K_1)$	752
H_2SO_3 (K_1)	1540
HIO_3	16900

Halogenul influențează carboxilul legat indirect în modul următor.

Legătura C—Cl are o asimetrie electrică care se manifestă de exemplu printr-un anumit moment electric, Cl fiind capătul negativ al dipolului.

Atomul de carbon legat de atomul de clor capătă o mică sarcină pozitivă și, din această cauză, perechea de electroni de la atomul de carbon înve-

cinat se deplasează către el; atomul de carbon învecinat capătă şi el, la rîndul său, o anumită sarcină pozitivă etc.

Prin urmare asimetria electrică a legăturii C—Cl nu se localizează numai la cei doi atomi, ci se transmite în întreaga moleculă; din această cauză atomul de hidrogen al grupei carboxil poate fi uşor expulzat sub formă de proton (de exemplu în acidul monocloracetic, în comparaţie cu acidul acetic).

Acest tip de influenţă între atomii legaţi indirect se numeşte efect inductiv şi de obicei se reprezintă grafic, în modul următor

$$Cl \leftarrow CH_2 \leftarrow C(=O) \leftarrow O \leftarrow H$$

(săgeţile indică sensul deplasării perechilor de electroni sub influenţa efectului inductiv).

Efectul inductiv se caracterizează prin faptul că intensistatea lui se micşorează repede, „se stinge" de-a lungul catenei de legături simple.

Dacă un atom sau o grupă de atomi au un caracter electronegativ, ei atrag într-o anumită măsură perechea de electroni de la atomul învecinat, ceea ce provoacă o deplasare inductivă continuă, descrescîndă, a perechilor de electroni ai celorlalte legături, în aceeaşi direcţie (ca în acidul monocloracetic). Se spune în acest caz că atomul sau grupa de atomi are un *efect inductiv negativ* (—I). Dacă dimpotrivă, atomul sau grupa de atomi respinge perechea de electroni, atomul sau grupa de atomi are un *efect inductiv pozitiv* (+ I).

Ca exemplu de grupă de atomi care manifestă un efect inductiv pozitiv, poate servi grupa metil (sau orice grupă alchil). Aceasta se vede uşor, comparînd constantele de disociere ale acizilor formic şi acetic

$$H-C(=O)-OH \qquad (K = 17{,}6.10^{-5});$$

$$CH_3-C(=O)-OH \qquad (K = 1{,}76.10^{-5}).$$

Înlocuirea hidrogenului legat de carbon în molecula acidului formic, prin grupa metil, duce la micşorarea constantei de disociere de 10 ori. Prin urmare, grupa metil exercită o influenţă asupra mobilităţii atomului de hidrogen al grupei carboxil, de care nu este legată direct. În grupa carboxil a acidului acetic, hidrogenul este mai strîns legat de oxigen, decît în acidul formic, datorită efectului inductiv pozitiv al grupei metil

$$CH_3 \rightarrow C(=O) \rightarrow O \rightarrow H$$

Datele obținute la studiul tăriei diferiților acizi substituiți, cît și alte fapte experimentale, permit dispunerea substituenților după efectul lor inductiv în următoarea ordine *):

$$\underbrace{F > Cl > Br > I > OCH_3 > C_6H_5}_{-I}$$

$$\underbrace{CH_3 < C_2H_5 < CH(CH_3)_2 < n\text{-}C_3H_7 < C(CH_3)_3}_{+I}$$

Se admite că efectul inductiv al hidrogenului este egal cu zero. Hidrogenul a fost ales ca etalon pentru compararea cu ceilalți atomi sau grupe de atomi.

Influența reciprocă a atomilor din moleculele compușilor alifatici care conțin legături conjugate, cît și în moleculele aromatice se realizează în alt mod, calitativ diferit de influența inductivă. Pentru a lămuri caracterul acestei influențe, să cercetăm de exemplu, proprietățile unui sistem de duble legături conjugate, din molecula unui compus alifatic.

Cea mai caracteristică dintre particularitățile chimice ale unui sistem cu două legături conjugate, este reacția de adiție 1,4. În această reacție, molecula reactantului sau componentele ei (ioni, radicali) se adiționează la atomii marginali (primul și al patrulea) ai sistemului conjugat, iar între al doilea și al treilea atom ia naștere o nouă legătură dublă, de exemplu

$$Br^- + \overset{1}{C} = \overset{2}{C}-\overset{3}{C} = \overset{4}{C} + H^+ \rightarrow Br-\overset{|}{\underset{|}{C}}-C = C-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$$

În afară de aceasta, sistemele de mai sus, sînt în ansamblul lor mai reactive (în special din cauza reactivității mărite a primului și a celui de al patrulea atom) și pot participa la reacții pe care nu le pot da moleculele cu duble legături izolate. Așa este, de exemplu, reducerea sistemelor $\overset{1}{C} = \overset{2}{C}-\overset{3}{C} = \overset{4}{C}$ și $\overset{1}{O} = \overset{2}{C}-\overset{3}{C} = \overset{4}{C}$ cu hidrogen în stare născîndă, adiția la sistemele de primul tip a metalelor alcaline și a compușilor organo-metalici respectivi, adiția anionilor CN^-, SO_3H^- și R^- (sub acțiunea R—Mg—X) la al patrulea atom (de carbon) al sistemului al doilea etc.

Proprietățile chimice ale sistemelor conjugate dovedesc că dublele legături ale acestora se deosebesc de dublele legături izolate. Această deosebire se datorește caracterului special al influenței reciproce a atomilor nesaturați din sistemele conjugate, calitativ diferită de efectul inductiv. Această

*) Faptul că în seria $H<CH_3<C_2H_5<CH(CH_3)_2<CH_3CH_2CH_3<C(CH_3)_3$ crește efectul inductiv pozitiv (scade electronegativitatea), se vede, de exemplu din compararea primelor potențiale de ionizare (ale atomului de clor) în următoarele combinații

HCl	12,84 eV	$CH_3CH_2CH_2Cl$	10,7 eV
CH_3Cl	11,25 eV	$(CH_3)_3CCl$	10,2 eV
C_2H_5Cl	10,89 eV		

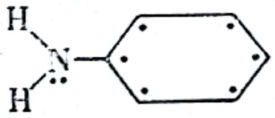
Aceeași succesiune s-a găsit la creșterea momentelor electrice ale alchilbenzenilor.

influență se poate explica prin interacțiunea electronilor π a două sau mai multe duble legături conjugate. De aceea s-a propus ca acest tip de influență să fie denumit *efect de conjugare.*

Moleculele cu duble legături conjugate se caracterizează și prin cîteva particularități fizice, de exemplu printr-o energie de formare mai mare decît a moleculelor izomere cu duble legături izolate, printr-o nivelare a distanțelor interatomice și o polarizabilitate mare a electronilor care formează aceste legături.

Aceste constante fizice caracterizează structura moleculelor care nu reacționează și prin urmare, ele dovedesc că conjugarea dublelor legături are loc și în molecula nesupusă reacției. S-a propus ca această conjugare a legăturilor într-o moleculă nesupusă reacției să fie denumită *efect de conjugare static.*

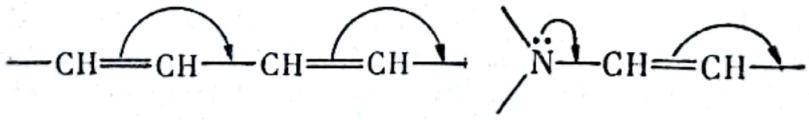
După cum s-a mai arătat, natura conjugării dublelor legături se poate interpreta ca rezultat al mobilității mari a electronilor π care se deplasează de-a lungul întregului sistem conjugat. Rolul perechii de electroni π ai uneia din legăturile conjugate ale sistemului îl poate juca și o pereche de electroni p neparticipanți ai unor atomi ca N, O, S etc., de exemplu în molecula de anilină



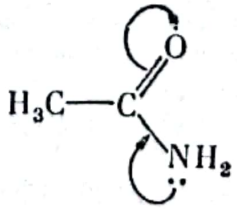
În acest caz perechea de electroni neparticipanți a azotului reacționează cu electronii π ai nucleului benzenic, iar rezultatul este o scădere a bazicității grupării amino a anilinei (în comparație cu aminele alifatice) și o reactivitate nucleofilă mărită a atomilor de carbon din pozițiile *orto* și *para* ale nucleului aromatic, în comparație cu reactivitatea atomilor de carbon din nucleul benzenic.

Acest exemplu dovedește clar că prin noțiunea de „conjugare a legăturilor" se înțelege de fapt un anumit tip de interacțiune a sistemelor electronice ale atomilor, și, în primul rînd, interacțiunea la care participă electronii de valență.

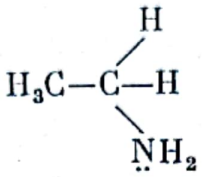
Pentru a reprezenta acest tip de influență reciprocă prin formula de structură, deplasarea electronilor π se reprezintă prin săgeți curbe îndreptate de exemplu, de la legătura dublă C=C spre legătura simplă C—C, sau de la atomul cu perechea de electroni p neparticipanți, spre legătura simplă



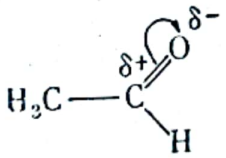
În molecula acetamidei există o conjugare între perechea de electroni neparticipanți și legătura π, ceea ce se reprezintă de obicei în modul următor



Repartiția densității electronice în molecula acetamidei este determinată de concurența între atomii O și N corespunzător cu afinitatea lor pentru electron; deplasarea perechii de electroni neparticipanți ai atomului de azot spre atomul de carbon al grupei carbonil este cauza scăderii proprietăților bazice ale grupei amino din acetamidă, în comparație cu grupa amino din amine



și totodată cauza scăderii reactivității electrofile a grupei carbonil (mai exact a atomului de carbon al acestei grupe), în comparație, de exemplu, cu grupa carbonil din aldehide



Din cele expuse mai sus rezultă că pentru lămurirea naturii conjugării statice (ca și pentru lămurirea caracterului influenței reciproce a atomilor în general) trebuie să se compare proprietățile unor substanțe care se aseamănă într-o anumită măsură prin structura lor chimică.

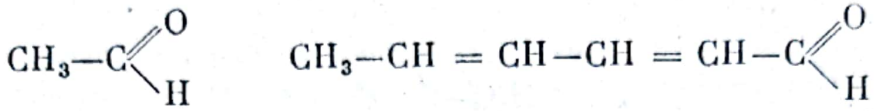
Atunci cînd substanțele care conțin duble legături conjugate reacționează, pe lîngă efectul de conjugare static apare și un efect de conjugare dinamic al cărui rol este de obicei predominant. El se manifestă printr-o redistribuire a densității electronice în sistemul de legături conjugate (polarizabilitate) în momentul reacției chimice, sub influența reactantului. Deoarece în moleculele cu legături conjugate efectul dinamic are probabil, în marea majoritate a cazurilor, aceeași influență asupra reactivității substanței ca și efectul static (v. însă cap. IV) și deoarece el poate fi greu deosebit de cel static, el se reprezintă de asemenea prin săgeți curbe. Un exemplu de reacție în care se manifestă efectul de conjugare dinamic, este reacția între hidracizi și butadienă, a cărei moleculă este nepolară

$$H^+ + CH_2 = CH-CH = CH_2 + X^- \rightarrow \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH_2}}-CH = CH-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH_2}}$$

O particularitate remarcabilă a influenței reciproce a atomilor în sistemele cu duble legături conjugate este faptul că această influență se transmite prin catena de duble legături conjugate fără atenuare apreciabilă

$$(-CH = CH-CH = CH-...)$$

Această transmitere a influenței reciproce este atît de completă încît într-o serie de cazuri deosebirile între influența reciprocă a atomilor legați direct și a celor separați printr-un sistem de legături conjugate dispar, ceea ce se constată prin compararea proprietăților chimice ale combinațiilor respective. Astfel, este, de exemplu, cazul a două aldehide, acetaldehida și aldehida sorbică



care se deosebesc între ele prin faptul că grupa metil a celei dintîi este legată direct de grupa carbonil, pe cînd grupa metil a celei de-a doua este separată de grupa carbonil printr-o catenă formată din patru atomi de carbon. Cu toate acestea, grupa metil a celei de-a doua aldehide suferă influența grupei carbonil foarte îndepărtată în aceeași măsură, ca și în acetaldehidă. Astfel, atomii de hidrogen ai acestei grupe sînt „mobili" (la fel ca la acetaldehidă) și ca urmare aldehida sorbică poate participa la reacții de condensare

$$R-CHO + CH_3-CHO \longrightarrow R-CH=CH-CHO + H_2O;$$

$$R-CHO + CH_3-CH=CH-CH=CH-CHO \longrightarrow$$

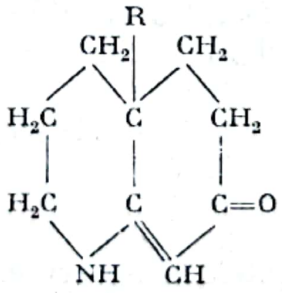
$$\longrightarrow R-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CHO + H_2O$$

Esterii acidului sorbic $CH_3-CH=CH-CH=CH-COOR$ se pot condensa prin atomii de hidrogen din poziția ε, la fel ca și esterii acidului acetic CH_3-COOR, care se pot condensa prin atomii de hidrogen din poziția α. Acest fenomen important, foarte răspîndit în chimia organică și numit *vinilogie*, constă în aceea că sistemul

$$-CH=CH-CH=CH-...$$

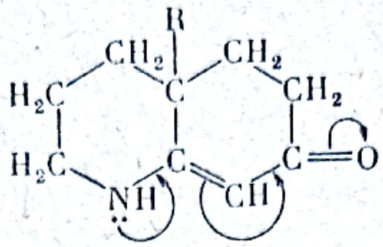
nu se comportă ca o acumulare de legături duble, ci ca un tot întreg prin care se transmite nealterat influența reciprocă între atomi.

Un exemplu caracteristic de conjugare a dublelor legături este compusul



Judecînd după formula de structură, această combinație trebuie să aibă însușiri de amină secundară și de cetonă. În realitate însă, această combinație se comportă din punct de vedere chimic ca o amidă; ea nu are proprietăți bazice și nu dă reacțiile obișnuite ale grupei carbonil.

Proprietățile de amidă ale acestei combinații se datoresc conjugării, la care participă perechea de electroni neparticipanți ai azotului



Influența reciprocă dintre azot și grupa carbonil este în acest caz analogă influenței reciproce din acetamidă (v. p. 70) de unde și proprietățile de amidă ale combinației.

Deși nucleul benzenic nu conține o alternanță de legături duble și simple (toate legăturile din nucleul benzenic sînt echivalente) (v. cap. VIII) în ceea ce privește capacitatea de a transmite influența reciprocă între atomi acest nucleu se comportă ca un sistem de legături conjugate.

Acest fapt se poate dovedi prin următorul exemplu simplu: se știe că prin substituirea unui atom de hidrogen din molecula apei cu o grupă nitro

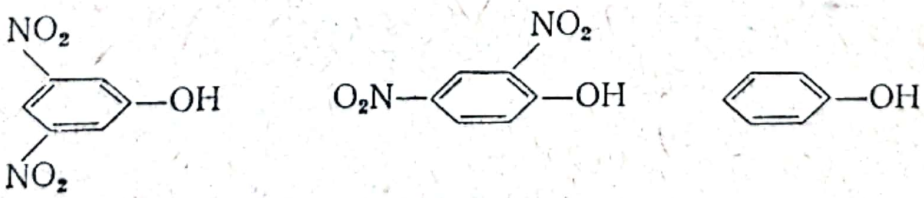
$$H-O-H \rightarrow O_2N-O-H$$

cel de-al doilea atom de hidrogen devine capabil să se elimine foarte ușor sub formă de proton. Cu totul analogă, deși mai slabă, este influența grupei nitro atunci cînd ea este separată de hidroxil printr-un nucleu benzenic, cum este cazul în *p*-nitrofenol; acesta este un acid de 565 de ori mai tare decît fenolul.

Comportarea nucleului benzenic ca sistem de duble legături conjugate explică și faptul că influența reciprocă dintre atomii sau grupele de atomi introduse în acest nucleu este mult mai puternică atunci cînd ele se găsesc în pozițiile *orto* și *para* una față de alta, decît atunci cînd ele se găsesc în poziția *meta*.

Astfel, din compararea constantelor de disociere ale nitrofenolilor izomeri, se constată că izomerul *orto* are $K = 0{,}7 \cdot 10^{-7}$, izomerul *para* are $K = 0{,}96 \cdot 10^{-7}$, iar izomerul *meta* are $K = 1{,}0 \cdot 10^{-8}$ (la 25°C).

Un exemplu și mai edificator este cazul 3,5- și 2,4-dinitrofenolilor



$K = 2 \cdot 10^{-7}$ $K = 1 \cdot 10^{-4}$ $K = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$

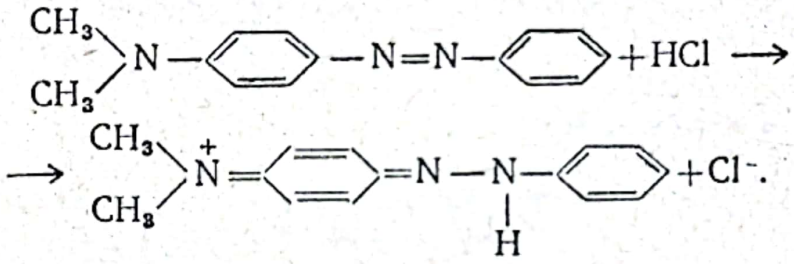
Din compararea acestor date cu constanta de disociere a fenolului $K = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$, rezultă că prezența grupei nitro în pozițiile *orto* și *para*

influenţează mai puternic constanta de disociere a fenolului, decît prezenţa acestei grupe în poziţia *meta*. Prin urmare, influenţa grupei nitro, care atrage electroni, se transmite mai eficace prin nucleul benzenic din poziţiile *orto* şi *para*, decît din poziţia *meta*. Dacă în acest caz ar acţiona numai efectul inductiv, cu siguranţă că influenţa grupei nitro s-ar micşora în ordinea *orto* > *meta* > *para*.

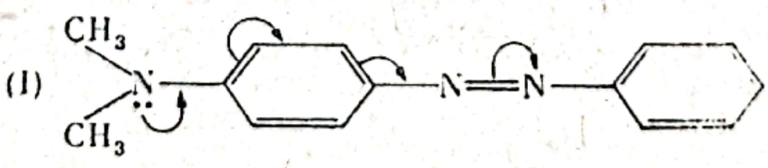
Se cunosc o serie de alte exemple, care arată că influenţa reciprocă a atomilor în nucleul benzenic este mai puternică atunci cînd aceştia se găsesc în poziţiile *orto* şi *para* unul faţă de celălalt, şi mai slabă atunci cînd ei se găsesc în poziţia *meta*. Astfel, reactivitatea clorului în *o*-nitroclorbenzen şi *p*-nitroclorbenzen (faţă de reactanţii nucleofili) este mult mai mare decît în *m*-nitroclorbenzen; sărurile *o*-nitroanilinei şi *p*-nitroanilinei sînt instabile spre deosebire de sărurile *m*-nitroanilinei; *o*-nitrofenolul şi *p*-nitrofenolul prezintă tautomerie (în timp ce izomerii *meta* nu prezintă tautomerie) etc.

Unele particularităţi ale influenţei reciproce dintre atomi, transmisă printr-un nucleu benzenic, pot fi urmărite pe cîteva exemple mai complicate

Astfel, în reacţia dintre dimetilaminoazobenzen şi acidul clorhidric



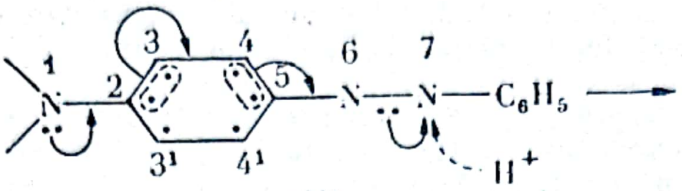
ionul de hidrogen nu se adiţionează la atomul de azot al grupei dimetilamino ci la atomul de azot al grupei azo, care este de obicei slab bazic. În acest caz are deci loc un transfer al centrului de reacţie*) de la azotul aminic la azotul grupei azo, deşi aceşti doi atomi sînt separaţi între ei printr-o catenă de cinci atomi. Acest fenomen se datoreşte unei deplasări a electronilor π, care se produce probabil, mai ales în momentul reacţiei (efect de conjugare dinamic), sub acţiunea protonului care atacă molecula



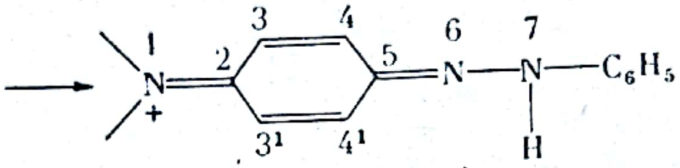
Cu ajutorul acestui exemplu se poate demonstra, că este indiferent dacă se reprezintă nucleul benzenic ca un sistem de legături duble şi simple alternante, sau ca un hexagon cu şase electroni π (cîte unul la fiecare atom).

*) Această noţiune a fost propusă de A. N. Nesmeianov.

Să cercetăm sistemul III, obținut prin adiția protonului la dimetilaminoazobenzen (I) în comparație cu sistemul inițial II



(II)

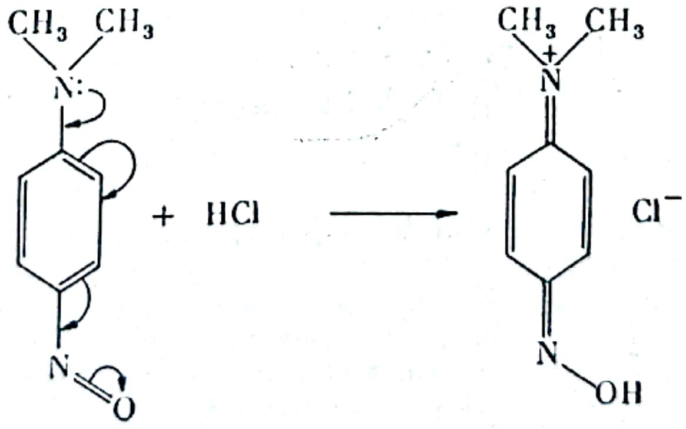


(III)

Nucleul benzenic din dreapta rămîne nemodificat; prin urmare protonul s-a adiționat la atomul de azot 7 prin intermediul celor doi electroni neparticipanți de la grupa $-N=N-$. În acest caz, perechea de electroni necesară pentru formarea dublei legături C=N (5,6) este furnizată de nucleul benzenic (electronii π 5 și 4 sau, ceea ce este perfect indiferent, electronii π 5 și 4') care capătă din această cauză o structură chinoidă. Legătura dublă 3,4 din sistemul III s-a putut forma în acest caz numai cu ajutorul electronilor π 2 și 3, iar dubla legătură N=C (1,2) numai cu ajutorul perechii de electroni neparticipanți de la atomul de azot aminic.

Prin urmare, deși molecula benzenului cuprinde un sistem de electroni π distribuiți uniform, în momentul reacției se produc în nucleul benzenic deplasări de electroni, corespunzînd regulilor conjugării dublelor legături*).

Un exemplu edificator de influență reciprocă între azot și oxigen, datorită conjugării prin intermediul nucleului benzenic, este reacția dintre nitrozodimetilanilină și un acid



*) În aceste considerații, se face abstracție de faptul că nucleul benzenic din molecula dimetilaminoazobenzenului nu mai are un nor de electroni π perfect simetric ca în molecula benzenului.

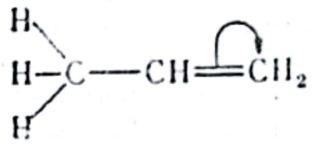
În acest caz se produce transferul centrului de reacție de la atomul de azot al grupei dimetilamino, care posedă proprietăți bazice, la atomul de oxigen, ale cărui proprietăți bazice sînt de obicei extrem de slabe.

În cele de mai sus am studiat fenomenul de conjugare a dublelor legături (conjugare π-π) foarte răspîndit în chimia organică și de mult observat de chimiști.

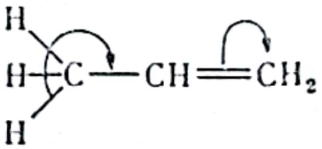
Concepțiile despre conjugarea unei legături simple cu una dublă (conjugare σ-π) și între două legături simple (conjugare σ-σ) au fost dezvoltate în ultimul timp de A. N. Nesmeianov, care a arătat că există o serie de analogii în comportarea chimică a sistemelor cu conjugare σ-σ, π-σ și π-π, de exemplu în reacțiile de adiție 1,4 [16].

Unele date experimentale, referitoare la conjugarea dintre legăturile simple și duble se cunosc încă de mult în chimia organică. Un asemenea efect a fost observat pentru prima oară de V. V. Markovnikov, la cercetarea interacțiunii grupei metil cu grupa —CH=CH— a olefinelor, ceea ce a dus la descoperirea cunoscutei „reguli a lui Markovnikov", cu privire la ordinea de adiție a hidracizilor la hidrocarburile nesaturate.

Din punctul de vedere al concepțiilor electronice moderne ordinea de adiție a elementelor hidracidului, de exemplu la propilenă, se explică prin asimetria electronică a dublei legături a acesteia, datorită influenței grupei metil



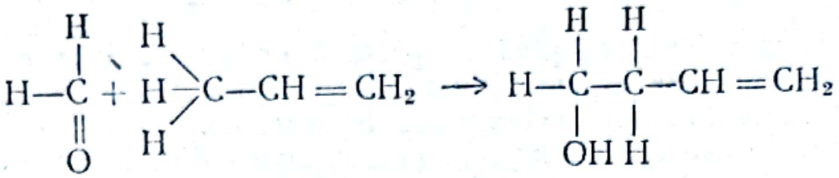
Această asimetrie se manifestă, de exemplu, în momentul electric al moleculei de propilenă (0,35 D). Deplasarea perechii de electroni π este probabil legată de o anumită deplasare în aceeași direcție a electronilor σ ai legăturilor C—H din grupa metil. Aceasta se reprezintă de obicei în modul următor



Tocmai în aceasta constă efectul de conjugare static între legăturile simple și duble (conjugarea σ-π).

Fără îndoială că această distribuție a norului electronic în moleculă trebuie să ducă nu numai la o modificare a caracterului chimic al dublei legături, dar și la o modificare a caracterului chimic al legăturilor C—H din grupa metil. Este de așteptat ca atomii de hidrogen ai grupei metil din propilenă să fie mai reactivi decît, de exemplu, cei din propan. Datele experimentale confirmă această prevedere. Așa de exemplu, atomii de hidrogen ai grupei metil din propilenă se elimină ușor sub formă de protoni în mediu de deutero-amoniac lichid (ND_3), înlocuindu-se cu deuteriu.

Propilena poate reacționa cu formaldehida, după tipul condensării aldolice*)

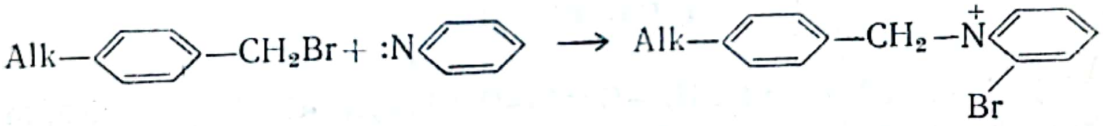


la fel cum reacționează și aldehidele care conțin atomi de hidrogen în poziția α.

Se cunosc și alte reacții care ilustrează reactivitatea mai mare a atomilor de hidrogen, legați de atomii de carbon din poziția α (față de dubla legătură), în comparație cu atomii de hidrogen din hidrocarburile saturate.

De aici se naște în mod logic următoarea întrebare: nu cumva efectul inductiv pozitiv al grupelor alchil, pe de-o parte și conjugarea σ-π cu participarea legăturilor C—H pe de altă parte, sînt de aceeași natură? Cu alte cuvinte, aceste efecte nu sînt oare identice? Răspunsul la această întrebare trebuie să fie negativ, deoarece succesiunea intensității efectelor inductive ale grupelor alchil, dedusă din cercetarea compușilor cu legături simple nu se mai menține, atunci cînd se trece la compuși nesaturați și aromatici cu legături σ-π conjugate.

În anul 1935, Backer și Nathan [38] au studiat influența substituenților alchilici din bromurile de benzil substituite în poziția *para* asupra vitezei de reacție a acestora cu piridina



În toate cazurile s-a observat o creștere a vitezei de reacție în comparație cu bromura de benzil nesubstituită, însă succesiunea acestei influențe s-a dovedit a fi inversă decît aceea care era de așteptat pe baza efectului inductiv al grupelor alchil. Reacția decurge cel mai repede în cazul derivatului substituit cu metil și cel mai lent în cazul *terț.*-butilului

$$CH_3 > C_2H_5 > \textit{iso}\text{-}C_3H_7 > \textit{terț.}\text{-}C_4H_9$$

Pe baza acestor date autorii au ajuns la concluzia că grupele alchil pot exercita în afară de efectul inductiv și o altă influență (slabă), determinată de posibilitatea electronilor σ ai legăturii C—H de a reacționa cu electronii π ai legăturii vecine. Acest fenomen a fost denumit de Backer și Nathan „*hiperconjugare*".

În lucrările ulterioare despre hiperconjugare (v. de ex. [39], [40]) s-a cercetat în special interacțiunea între grupa metil sau metilen și legăturile duble, adică conjugarea între legăturile C—H și C=C (sau C=O); de aceea

*) Reacția decurge în prezența trifluorurii de bor, sau a halogenurilor de cupru, argint sau beriliu, care joacă rolul de catalizatori.

termenul de „efect Nathan-Backer“ sau „hiperconjugare“ s-a aplicat în special la legătura C — H.

Hiperconjugarea este un caz important, dar particular, al conjugării de tip σ-π.

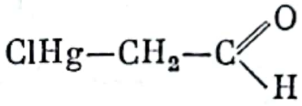
Trebuie menţionat că pînă în prezent nu există date convingătoare referitoare la influenţa hiperconjugării asupra proprietăţilor fizice ale substanţelor (călduri de formare, lungimea legăturilor).

Cu toate acestea, existenţa „hiperconjugării dinamice“ care se manifestă prin reactivitatea substanţelor este neîndoielnică, deşi natura ei mai trebuie cercetată [40] — [45].

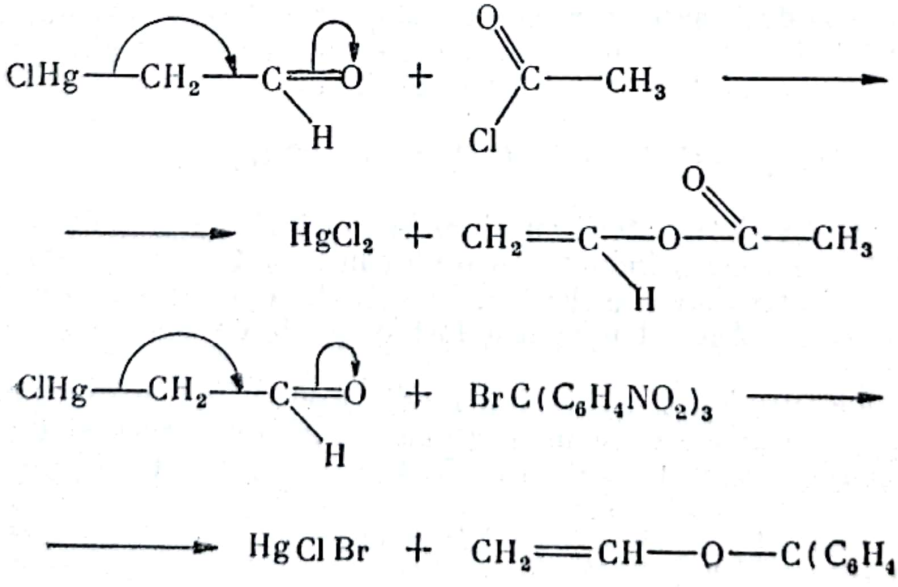
În cazul sistemului I

conjugarea legăturilor σ şi π este mai accentuată, decît în sistemul II din cauza electronegativităţii mai mari a atomului de oxigen, în comparaţie cu atomul de carbon. Astfel, este bine cunoscută reactivitatea mare a atomilor de hidrogen din poziţia α a aldehidelor, cetonelor şi esterilor. Dacă într-un asemenea sistem atomul de hidrogen se substituie cu un atom mai polarizabil, de exemplu cu un atom de mercur, conjugarea σ—π va fi mai accentuată

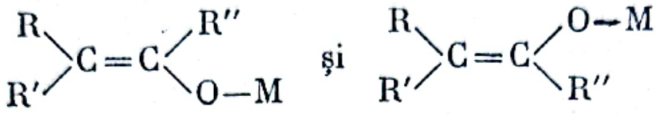
Acest lucru se observă de exemplu în cazul clormercuracetaldehidei



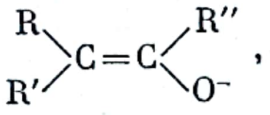
Conjugarea legăturilor Hg—C şi C=O este aici atît de puternică, încît o serie de reacţii ale acestei substanţe, care decurg cu eliminarea de mercur, nu se produc la legătura Hg — C, ci la atomul de oxigen al grupei C=O deci cu deplasarea centrului de reacţie. De exemplu [18]



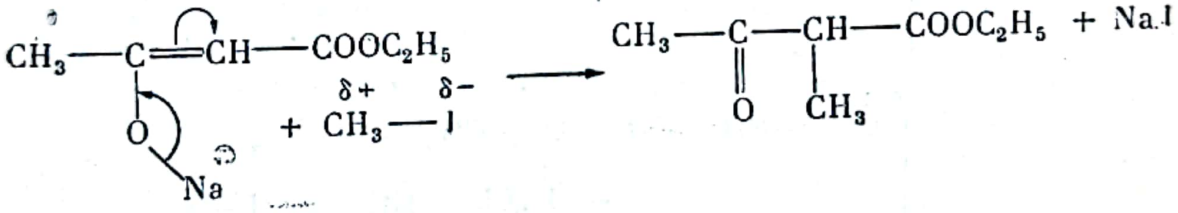
Conjugarea legăturilor duble și simple explică o serie de particularități importante în reactivitatea moleculelor care conțin sistemul M—O—C=C, adică sistemul enolat în (special fenolat) metalic. A. N. Nesmeianov și V. P. Sazonova [19] au demonstrat pentru cazul enolaților de litiu, sodiu și magneziu ai β, β- difenilpropiomezitilenei că legătura M — O nu este ionică, ci covalentă deoarece acești enolați există în două forme stereoizomere (cis-trans)



Prin urmare, toate ipotezele mai vechi, care explicau reactivitatea dublă a acestor compuși (la O și la C) prin proprietățile diferite ale anionului



sînt în general inexacte*). În realitate însă, această reactivitate dublă se datorește conjugării legăturilor M—O și C=C, ca de exemplu în cazul deosebit de important al esterului acetil-acetic sodat



Conjugarea a două legături simple, separate printr-o legătură simplă sau dublă a fost studiată de A. N. Nesmeianov și elevii săi în special în cazul produșilor de adiție ai sărurilor metalelor grele ($HgCl_2$, $SbCl_3$, $AsCl_3$ și altele) la etilenă și acetilenă

$$H-CH_2-CH_2-X \quad \text{și} \quad M-CH=CH-X$$

În aceste sisteme se manifestă clar conjugarea legăturilor M—C și C—X. Așa, de exemplu, la compusul ClHg—CH=CH—Cl, sub influența unui număr mare de reactanți, HgCl se elimină ușor sub formă de cation, iar clorul sub formă de anion, degajîndu-se totodată acetilenă, de exemplu

$$ClHg-CH=CH-Cl + IK \longrightarrow KCl + HgClI + H-C\equiv C-H$$

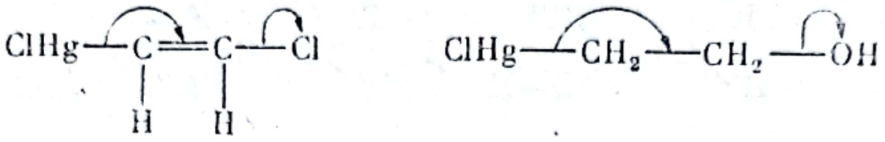
*) Se cunosc totuși foarte multe cazuri cînd enolații metalelor reacționează în condiții în care ar trebui să fie ionizați (de exemplu în soluții apoase-alcoolice); în aceste cazuri reactivitatea dublă se datorește probabil într-adevăr proprietăților anionului enolat.

În reacția

$$HO-CH_2-CH_2-HgCl + HCl \longrightarrow H_2O + CH_2=CH_2 + HgCl_2$$

grupa clormercur se elimină ușor sub formă de cation, iar hidroxilul se elimină sub formă de anion.

Ușurința cu care decurg aceste reacții se explică prin conjugarea legăturilor Hg—C și C—Cl în primul caz, și Hg—C și C—OH în al doilea caz



Prin urmare conjugarea σ, π și conjugarea σ, σ sînt, în esență, asemănătoare conjugării π, π, deși ele se manifestă mai slab.

Această asemănare rezultă deosebit de clar dacă se compară reacțiile tipice ale sistemelor cu conjugare π, π, cu cele ale sistemelor cu conjugare σ, π și σ, σ

conjugare π, π

$$\overset{1}{CH_2} = \overset{2}{CH}-\overset{3}{CH} = \overset{4}{CH_2} + HCl \rightarrow$$

$$\rightarrow H-\overset{1}{CH_2}-\overset{2}{CH} = \overset{3}{CH}-\overset{4}{CH_2}-Cl$$

$$\overset{1}{CR_2} = \overset{2}{CR}-\overset{3}{CR} = \overset{4}{O} + R'MgX \rightarrow$$

$$\rightarrow R'-\overset{1}{CR_2}-\overset{2}{CR} = \overset{3}{CR}-\overset{4}{O}MgX$$

conjugare σ, π

$$\overset{1}{ClHg}-\overset{2}{CH_2}-\overset{3}{CH} = \overset{4}{O} + CH_3COCl \rightarrow$$

$$\rightarrow \overset{1}{HgCl_2} + \overset{2}{CH_2} = \overset{3}{CH}-\overset{4}{O}-COCH_3$$

$$\overset{1}{Na}-\overset{2}{O}-\overset{3}{C}(CH_3) = \overset{4}{C}(H)(COOC_2H_5) + CH_3I \rightarrow$$

$$\rightarrow \overset{1}{NaI} + \overset{2}{O} = \overset{3}{C}(CH_3)-\overset{4}{CH}(COOC_2H_5)$$

conjugare σ, σ

$$\overset{1}{ClHg}-\overset{2}{CH} = \overset{3}{CH}-\overset{4}{Cl} + RMgBr \rightarrow$$

$$\rightarrow \overset{1}{RHgCl} + \overset{2}{CH} \equiv \overset{3}{CH} + \overset{4}{ClMgBr}$$

$$\overset{1}{ClHg}-\overset{2}{CH_2}-\overset{3}{CH_2} = \overset{4}{OH} + HCl \rightarrow$$

$$\rightarrow \overset{1}{HgCl_2} + \overset{2}{CH_2} = \overset{3}{CH_2} + \overset{4}{H_2O}$$

De menţionat că *conjugarea legăturilor* trebuie înţeleasă ca o manifestare a unui anumit mod de *influenţă reciprocă a atomilor.*

Concepţiile despre conjugarea legăturilor constituie continuarea dezvoltării problemei influenţei reciproce între atomi în molecule. Cu ajutorul lor, se poate explica şi generaliza un mare număr de fenomene din chimia organică, care înainte păreau cu totul enigmatice.

Concepţiile despre conjugarea legăturilor permit lămurirea caracterului influenţei reciproce dintre atomi şi sistematizarea materialului experimental existent. Ar fi greşit ca problema conjugării legăturilor să fie ruptă de problema influenţei reciproce dintre atomi. Legătura chimică nu este decît o formă a interacţiunii dintre atomi şi, firește, ea nu poate fi studiată independent de atomii înşăşi.

DESPRE TEORIA REZONANŢEI ELECTRONICE

Concepţiile de mai sus asupra structurii şi reactivităţii combinaţiilor organice se bazează pe teoria structurii chimice.

Influenţa reciprocă dintre atomi este interpretată ca un fenomen care există obiectiv şi care determină multe particularităţi fine ale structurii moleculelor şi ale reactivităţii lor.

Un exemplu caracteristic de rezolvare idealistă a problemei influenţei reciproce dintre atomi în molecule, este teoria rezonanţei electronice a lui Pauling, propusă în jurul anului 1930.

Progresele chimiei teoretice, dezvoltarea mecanicii cuantice, au creat posibilitatea efectuării unor calcule cantitative aproximative ale moleculelor. Particularităţile uneia dintre aceste metode de calcul (metoda perechilor de electroni sau a legăturilor de valenţă) au fost folosite de Pauling pentru crearea teoriei rezonanţei*). În această metodă aproximativă de calcul (ca în orice metodă de calcul mecanic cuantic) starea moleculei se descrie prin aşa-numita funcţie de undă ψ.

Funcţia de undă se alcătuieşte după o anumită regulă, dintr-un număr de termeni

$$\psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 + C_3 \psi_3 + \ldots\ldots$$

Suma acestor termeni trebuie să ia în consideraţie toate combinaţiile posibile ale repartiţiei electronilor în atomi.

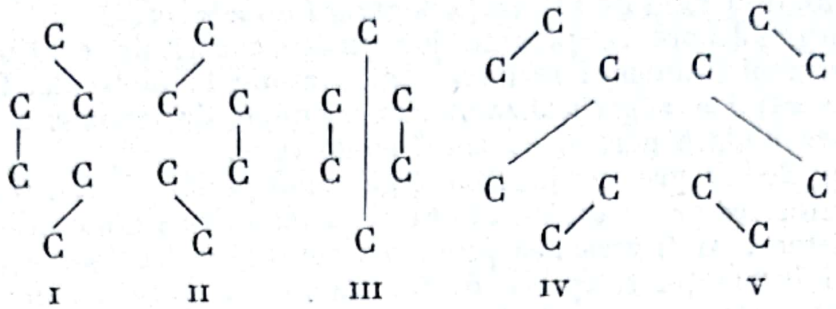
Pentru a uşura calculul funcţiei de undă ψ, diferitele funcţii ($C_1 \psi_1$, $C_2 \psi_2$ etc.) se reprezintă grafic, în mod convenţional, sub forma unor scheme de valenţă care se folosesc ca mijloace auxiliare în calculul matematic.

De exemplu, cînd se calculează prin această metodă molecula benzenului şi se iau în consideraţie numai electronii π, se obţin cinci asemenea termeni.

*) Mai multe amănunte referitoare la inconsistenţa teoriei rezonanţei se găsesc de exemplu în cartea „Studiul teoriei structurii chimice în chimia organică" [20].

Scanned with OKEN Scanner

Acestor termeni le corespund următoarele scheme de valență



Pauling și adepții săi au început să reprezinte schemele de valență, ținînd seama și de legăturile σ. Aceste scheme s-au dovedit, într-o serie de cazuri, *asemănătoare ca aspect* cu formulele de structură obișnuite din chimia organică, și ulterior ele au fost asimilate în mod cu totul nejustificat, cu formulele obișnuite de structură.

Astfel, cu toate că fiecare din termenii funcției de undă ($C_1\ \psi_1$, $C_2\ \psi_2$, $C_3\ \psi_3$ etc.) nu corespunde unei anumite stări reale a moleculei (această stare este redată numai prin suma acestor termeni), Pauling consideră de fapt fiecare termen în parte ca o stare a moleculei și reprezintă aceste stări prin formulele de structură, construite după regulile valenței. Astfel, după Pauling, molecula benzenului se poate găsi concomitent în cinci stări, pe care le reprezintă prin următoarele formule de structură

El susține că toate aceste cinci „structuri de rezonanță" reacționează între ele. După părerea lui Pauling această interacțiune (pe care el o denumește fenomen de rezonanță electronică) determină scăderea conținutului de energie și stabilitatea moleculei benzenului, proprietățiile ei aromatice etc. Aplicînd teoria rezonanței, Pauling încearcă să explice regulile structurii și reactivității unui număr mare de substanțe organice.

Aceste explicații sînt însă lipsite de temei: diferiții termeni ai funcției de undă ($C_1\psi_1$, $C_2\psi_2$ etc.) nu corespund unor stări reale ale moleculei, de aceea este evident că nici structurile de rezonanță respective nu corespund unor stări ale moleculelor avînd existența reală. Cu alte cuvinte „structurile de rezonanță" nu există obiectiv în moleculă și, prin urmare, nu există și nu poate exista nici o interacțiune între ele. *Rezonanța structurilor nu este un fenomen fizic* și de aceea ea nu poate determina nici o proprietate a substanțelor.

În teoria rezonanței relațiile adevărate sînt „date peste cap": se consideră imaginea (particularitățile uneia dintre metodele aproximative de calcul a moleculei) drept obiect (drept trăsături caracteristice ale structurii moleculei). Asemenea concepții idealiste se întîlneau și înainte, atît în filozofie, cît și în științele naturii.

Este interesant de menţionat că unii adepţi ai teoriei rezonanţei sînt siliţi să admită citeodată că rezonanţa nu există ca fenomen. Astfel, Wheland elevul lui Pauling scrie: „...ideea rezonanţei este o concepţie mult mai speculativă decît celelalte teorii fizice. Ea nu reflectă o însuşire internă a moleculei ca atare, ci este o metodă matematică, inventată de fizicieni sau chimişti pentru propria lor comoditate" [21].

Totuşi, asemenea observaţii nu împiedică pe adepţii teoriei rezonanţei să atribuie rezonanţei sensul unui fenomen obiectiv. Aceasta o confirmă chiar Wheland, scriind cu cîteva rînduri mai jos: „Putem studia acum problema influenţei rezonanţei asupra proprietăţilor fizice şi chimice ale moleculei [21]. Prin urmare, după ce admite că rezonanţa nu este un fenomen, el cercetează totuşi influenţa acestui fenomen inexistent asupra proprietăţilor moleculelor care există obiectiv.

Cercetarea atentă a teoriei rezonanţei arată că ea conţine, adeseori într-o formă voalată, o întoarcere la vechile concepţii ale teoriei tipurilor. Încercînd să reflecte varietatea proprietăţilor chimice ale substanţelor organice, ea încearcă să reprezinte structura lor prin mai multe formule de valenţă în loc de una singură; la descoperirea unei noi proprietăţi chimice a substanţei, care nu poate fi explicată prin „structurile de rezonanţă" propuse, se mai adaugă la aceste formule încă una, chemată să explice proprietatea chimică nou descoperită etc. Astfel, formulelor de rezonanţă li se atribuie de fapt sensul unor formule de reacţie tipice.

Caracterul eronat al teoriei rezonanţei a fost dezvăluit pentru prima oară de savanţii sovietici.

Primul dintre savanţii vest-europeni care au criticat teoria rezonanţei este cunoscutul chimist german Walter Hückel. El a expus critica acestei teorii într-o formă mai concentrată în lucrarea sa „Legătura chimică" [59].

În 1956 L. Pauling publică articolul „Natura teoriei rezonanţei" [54], ca răspuns la critica adusă acestei teorii de către savanţii sovietici şi de W. Hückel.

Pauling constată în primul rînd că, deşi teoria rezonanţei există de 25 de ani, la întrebarea ce anume reprezintă această teorie, răspunsurile sînt diferite şi după cum subliniază chiar el — confuze. Remarcăm că o astfel de situaţie nu este întîmplătoare, ea datorîndu-se contradicţiilor interne ale acestei teorii.

Pauling propune două teze pe care caută să le argumenteze:

1. Critica adusă teoriei rezonanţei de către oamenii de ştiinţă sovietici şi de către Hückel nu este fundamentată. După părerea lui Pauling esenţa criticii constă în negarea posibilităţii de a opera cu structuri de rezonanţă, lipsite de existenţă reală; dar afirmă Pauling, în chimia organică se utilizează de multă vreme şi cu succes „construcţii teoretice, idealizări" cum ar fi legăturile C—C, C=C, C—H etc. După Pauling aceste legături sînt, ca atare ireale, deoarece este imposibil să se izoleze de exemplu legătura simplă C—C pentru a se supune unei cercetări experimentale.

2. Teoria rezonanţei nu este o ramură propriu-zisă a mecanicii cuantice, ea este mai cu seamă o teorie calitativă, o parte a teoriei structurii.

Nu putem fi de acord cu nici una din aceste teze.

Nu este corect să se facă o analogie între structurile de rezonanţă şi legăturile chimice (C—C, C=C, C—H etc.), în sensul că atît unele, cît şi celelalte ar fi „construcţii teoretice" şi „idealizări". În chimie în general, şi

Scanned with OKEN Scanner

în teoria structurii chimice în particular, poziția metodologică inițială constă în aceea, că în molecule, care au existență reală, atomii, care au de asemenea existență reală, sînt legați într-o anumită succesiune. Prin urmare, legăturile chimice între atomi în molecule (pe care noi le înțelegem ca o anumită formă de interacțiune a atomilor în molecule) au de asemenea existență reală și obiectivă *).

Bineînțeles că legăturile C—C, C=C, C—H etc. considerate în afara unei molecule concrete sînt abstracțiuni. Dar ele sînt cu totul alte abstracțiuni, decît structurile de rezonanță. Este vorba aici de gradul de abstractizare. Noțiunii de legătură C—H, C—C, C=C etc. îi corespunde o anumită realitate obiectivă (anumite relații între atomi în moleculele reale). Noțiunii de structură de rezonanță nu-i corespunde nimic real. Aceste structuri de rezonanță sînt construcții pur subiective.

Rezultă clar că analogia între structurile de rezonanță și elementele structurale ale chimiei organice nu este fundamentată.

S-a amintit mai sus că în articolul său Pauling dezvoltă ideea, conform căreia teoria rezonanței nu poate fi considerată ca o ramură a mecanicii cuantice, ci ca o teorie calitativă — o parte a teoriei structurii.

Pauling scrie: „Teoria clasică a structurii s-a dezvoltat exclusiv pe baza faptelor chimice, fără nici un aport din partea fizicii, iar teoria rezonanței s-a născut înaintea descoperirii mecanicii cuantice“ (p. 16) și mai departe: „Teoria rezonanței este o parte a acestei teorii chimice a structurii și are în esență, o bază empirică (inductivă); ea nu constituie pur și simplu un domeniu al mecanicii cuantice“ (p. 17).

Este ușor de văzut că în această problemă punctul de vedere al lui Pauling s-a modificat simțitor. Înainte el considera că bazele teoriei rezonanței rezidă în mecanica cuantică.

Astfel, el scria: „În mecanica cuantică există un principiu fundamental, care are o importanță esențială pentru majoritatea problemelor referitoare la stările fundamentale ale moleculelor. Acest principiu stă la baza concepției de rezonanță ([49], p. 19).

Și alți adepți ai teoriei rezonanței subliniază că teoria rezonanței se sprijină pe mecanica cuantică. Wheland scrie: „... bazele acestei teorii trebuie căutate în adîncurile matematice ale mecanicii cuantice și de aceea această teorie poate fi expusă complet și riguros numai în limbaj matematic“ ([50], p. 8).

În sfîrșit, fără a ne mai ocupa de problema relației între teoria rezonanței și mecanica cuantică, trebuie să menționăm că teoria rezonanței nu poate fi considerată în nici un caz „o parte a teoriei clasice a structurii“, adică a teoriei structurii chimice. Aceste teorii sînt opuse și ca spirit. Teoria structurii chimice operează numai cu particule avînd existență obiectivă (molecule, atomi) și cu formele interacțiunii lor (legătura chimică, influența reciprocă etc.) Ea reflectă cele mai importante legi obiective.

*) Afirmația că legăturile chimice există obiectiv este tot atît de fundamentată, ca și afirmația asupra existenței obiective a atracției universale, a atracției și respingerii electrostatice și a altor forme de interacțiune a materiei.

Scanned with OKEN Scanner

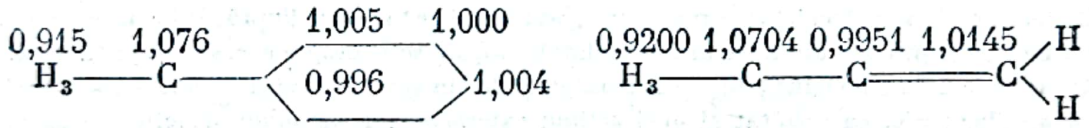
Teoria rezonanței este, chiar după spusele elevului lui Pauling — Wheland „... o concepție subiectivă, în măsură mai mare decît alte teorii fizice. Ea nu reflectă nici o proprietate internă a moleculei ca atare, ci este o metodă matematică, inventată de fizicieni sau de chimiști pentru propria lor comoditate. Într-adevăr, dacă problemele de mecanică cuantică s-ar fi putut rezolva exact, sau dacă s-ar folosi alte metode aproximative, ideea de rezonanță n-ar fi apărut" ([50], p. 49).

METODA ORBITALILOR MOLECULARI

Trebuie menționat că în ultimii ani se întrebuințează pe scară din ce în ce mai largă o metodă aproximativă de calcul mecanic-cuantic cunoscută sub numele de metoda orbitalilor moleculari [55], [56]. La aplicarea acestei metode, dezvoltată de Hund, Hückel, Mulliken, Herzberg, Lennard-Jones, nu este necesar să se opereze cu structuri abstracte de tipul „structurilor de rezonanță".

Metoda orbitalilor moleculari permite să se obțină o imagine asupra repartiției densității electronilor în moleculă.

Astfel, de exemplu, pentru molecula de toluen și de propilenă s-au obținut *) următoarele diagrame



Cifrele reprezintă electronii sau *sarcinile efective* ale atomilor care caracterizează valoarea relativă a densității electronice în jurul unui atom dat.

Diagramele de acest tip permit să se tragă concluzii asupra reactivității substanțelor respective.

Deoarece reactanții electrofili atacă locul cu densitate maximă de electroni substituția electrofilă trebuie să decurgă în cazul toluenului cu precădere în pozițiile orto și para, deoarece în aceste poziții sarcinile efective ale atomilor de carbon (1,005 și 1,004) sînt mai mari decît în pozițiile meta (1,000). În mod analog, protonul trebuie să se adiționeze în cazul propenei la grupa metilen (sarcina efectivă a atomului de carbon al grupei metilenice, egală cu 1,0145, este mai mare decît sarcina efectivă a atomului de carbon vecin — 0,9951). Prin urmare adiția hidracizilor, de exemplu, trebuie să decurgă conform regulii lui Marcovnikov.

Se cunosc însă cazuri, cînd numai pe baza imaginii repartiției densității electronice în molecula în repaus nu se pot face prevederi juste asupra reactivității ei (v. cap. IV și cap. VIII).

Cu toate că aparatul matematic al metodei orbitalilor moleculari este foarte complicat, această metodă cîștigă tot mai mult teren printre celelalte metode aproximative de calcul mecanic-cuantic [58].

*) Pentru calculul sarcinilor electronice la combinații de acest tip „pseudoatomul H_3" și atomul de carbon al grupei metil legat de acesta se consideră ca donori de electroni π. Astfel, în calcul, se consideră că propena are nu doi, ci patru electroni π.

Scanned with OKEN Scanner

În ultimul timp s-a calculat repartiția electronilor σ în compușii saturați [59].

Se știe încă de mult că combinațiile organice, ale căror molecule conțin legături conjugate prezintă o serie de particularități fizice și chimice.

Aceste particularități se datoresc influenței reciproce dintre atomi în moleculă, influență care nu poate fi reprezentată prin formulele de structură obișnuite. Astfel, formulele obișnuite de structură nu reflectă faptul că toate cele trei legături oxigen-carbon din ionul de carbonat sînt echivalente, iar în anilină și mai ales în acetamidă, proprietățile bazice ale grupei amino sînt mult atenuate etc.

Pentru explicarea particularătăților arătate ale structurii moleculelor, Arndt în Germania și independent Ingold în Anglia au introdus concepția de mezomerie. Conform acestei concepții starea reală a moleculei este intermediară („mezomeră") între stările reprezentate prin două sau mai multe „structuri limită", care se pot scrie pentru molecula dată, respectînd regulile valenței. Nici una din aceste structuri limită nu corespunde unei stări reale a moleculei; această stare poate fi descrisă numai prin totalitatea structurilor limită.

Pe lîngă această concepție fundamentală, teoria mezomeriei mai conține și concepția despre deplasările electronice; în fundamentarea, interpretarea și verificarea experimentală a acestor concepții un rol important îi revine lui Ingold*).

Cu ajutorul acestei teorii a fost examinat un bogat material din chimia organică. Cu toate acestea, Ingold a interpretat subiectiv efectul denumit de el mezomerie. Conform acestei concepții starea reală a moleculei este rezultatul „perturbărilor" stărilor limită. Prin urmare starea reală a moleculei provine din niște imagini mintale. Ingold scrie despre aceasta [60]: "... intenția noastră este de a da o imagine a formării stărilor reale din stările ireale și nu o imagine a perturbărilor stărilor reale, ca rezultat al unei acțiuni exterioare". Examinînd structura benzenului Ingold considera că starea reală a moleculei reprezintă rezultatul degenerării electronice a două „structuri neperturbate", reprezentate în același mod ca și structurile de rezonanță I și II la p. 82)

Trebuie totuși menționat că în ultimele sale lucrări [61] Ingold tratează efectul mezomer într-un mod cu totul diferit, și anume ca un mecanism conjugat de deplasări electronice în moleculele neexcitate.

PROPRIETĂȚILE DE ACID-BAZĂ ALE COMBINAȚIILOR ORGANICE

Conform definiției clasice (Arrhenius) se numește bază combinația care prin dizolvare în apă pune în libertate ioni de hidroxil, iar acid, combinația care pune în libertate ioni de hidrogen. Prin urmare noțiunile de „bază" sau „acid" se refereau la început numai la domeniul reacțiilor ce se produc în mediu apos.

*) După Ingold, mecanismele deplasărilor electronice (mecanismele efectelor electronice) sînt diferite în funcție de faptul dacă interacțiunea atomilor se înfăptuiește printr-o catenă de legături simple sau de legături duble conjugate. În primul caz are loc *un efect inductiv, I sau Is*, iar în al doilea caz, *un efect mezomer — M* (identic cu *efectul static de conjugare*). În molecula care reacționează, polarizarea norului electronic se poate înfăptui printr-un mecanism inductiv; o asemenea deplasare electronică se numește *efect inductomer Id*. În moleculele cu legături duble conjugate (și în moleculele aromatice) în momentul reacției polarizarea norului electronic este determinată de *efectul electromer E* (identic cu *efectul de conjugare dinamic*).

Scanned with OKEN Scanner

Concepția despre proprietățile substanțelor ca acizi și baze s-a dovedit însă atît de importantă și de utilă încît s-au făcut numeroase încercări pentru a se reexamina definiția clasică de mai sus și de a defini acizii și bazele într-un sens mult mai larg [62]—[64].

Cele mai importante pentru chimia organică sînt concepțiile lui Brönsted și Lewis.

TEORIA ECHILIBRULUI PROTOLITIC ACID-BAZĂ (TEORIA LUI BRÖNSTED)

După Brönsted, acizii sînt substanțe capabile să cedeze protoni, iar bazele sînt substanțe care acceptă protoni.

Brönsted face o analogie între reacțiile de oxido-reducere și reacțiile de tipul acid-bază: într-o reacție de oxido-reducere are loc transferul unui electron de la reducător la oxidant, iar în reacțiile de tip acid-bază, acidul cedează bazei un proton. Reducătorul cedînd un electron devine oxidant; acidul cedînd un proton devine bază.

În consecință, conform teoriei lui Brönsted, acizii clasici sînt definiți tot ca acizi

$$\left.\begin{aligned} H_2SO_4 &\rightarrow H^+ + HSO_4^- \\ HCOOH &\rightarrow H^+ + HCOO^- \\ C_6H_5OH &\rightarrow H^+ + C_6H_5O^- \end{aligned}\right\} \text{baze conjugate}$$

Anionii (HSO_4^-, $HCOO^-$, $C_6H_5O^-$) care se formează la eliminarea de protoni din moleculele acizilor, sînt denumiți *bazele conjugate* ale acizilor respectivi.

Cu toate că definiția dată acizilor de către Brönsted este foarte asemănătoare cu definiția clasică, în rîndul acizilor de tip Brönsted se găsește un mare număr de substanțe care nu sînt acizi în sensul teoriei clasice, ca de exemplu

$$CH_3—NO_2 \rightarrow H^+ + (CH_2—NO_2)^-$$

$$(CH_3)_3\overset{+}{N}H \rightarrow H^+ + (CH_3)_3N$$

$$Al(H_2O)_6^{+++} \rightarrow H^+ + [Al(H_2O)_5OH]^{2+}$$

Asemenea disociații nu decurg însă spontan, ci sub acțiunea unei baze.

Bazele de tip Brönsted se definesc ca substanțe capabile să accepte un proton; de obicei acestea sînt ioni negativi sau molecule neutre (se cunosc însă cîteva cazuri, ca de exemplu $[Zn(H_2O)_3OH]^+$, cînd bazele pot fi și ioni pozitivi).

Scanned with OKEN Scanner

Dăm mai jos cîteva exemple de baze Brönsted

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$$
$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$$
$$(CH_3)_2O + H^+ \rightarrow (CH_3)_2O^+-H$$
$$CH_3O^- + H^+ \rightarrow CH_3OH$$
$$C_6H_5-NH_2 + H^+ \rightarrow C_6H_5-\overset{+}{N}H_3$$
$$CH_3-COOH + H^+ \rightarrow \left[CH_3-C(OH)_2\right]^+$$

} acizi conjugați

Ionii sau moleculele ce se formează prin adiția protonului la o bază se numesc *acizii conjugați* ai acestor baze.

O reacție protolitică completă constă în trecerea unui proton de la un acid la o bază, de exemplu :

Acid	Bază	Bază conjugată	Acid conjugat
H_3O^+	$+ HO^-$	H_2O	$+ H_2O$
H_2O	$+ H^-$	HO^-	$+ H_2$
H_2SO_4	$+ H_2O$	HSO_4^-	$+ H_3O^+$
$HCOOH$	$+ HCO_3^-$	$HCOO^-$	$+ H_2CO_3$
H_2O	$+ H_2O$	HO^-	$+ H_3O^+$

După cum se vede din tabelă apa poate juca atît rolul de acid cît și de bază, la fel ca și alte multe substanțe ce conțin în molecula lor grupa hidroxil; moleculele de apă pot pierde sau adiționa protoni, în funcție de prezența unor substanțe cu caracter bazic sau acid.

Reacțiile de „autoionizare" asemănătoare cu reacția de *autoprotoliză* a apei [5] sînt într-o anumită măsură caracteristice și altor dizolvanți polari. În aceste reacții, se obține un număr egal de *ioni de lioniu* (acidul conjugat al dizolvantului) și de *ioni de liat* (baza conjugată a dizolvantului). De exemplu, în cazul alcoolului metilic și al acidului formic, se pot scrie ecuațiile

$$2CH_3OH \rightarrow CH_3-\overset{+}{O}H_2 + CH_3O^- \quad K = [CH_3\overset{+}{O}H_2]\,[CH_3O^-] = 2.10^{-17}$$

$$2HCOOH \rightarrow \left[H-C(OH)_2\right]^+ + HCOO^- \quad K = [HCO\overset{+}{O}H_2]\,[HCOO^-] = 6.10^{-17}$$

Conform teoriei lui Brönsted, acizii foarte tari trebuie să dea baze conjugate foarte slabe și invers, bazele tari trebuie să dea acizi conjugați

slabi : prin urmare, dacă acidul HX este mai tare decît acidul HY, baza Y^- va fi mai tare decît baza X^-.

Tipurile de dizolvanți

Exemplele de mai sus ilustrează caracterul amfoter al apei. Proprietățile amfotere ale apei se explică prin aceea că o moleculă îndeplinește funcția de bază, iar altă moleculă funcția de acid.

Dizolvanții cu caracter amfoter (de exemplu apa, alcoolii) sînt denumiți *dizolvanți amfiprotici.*

Dizolvanții de tipul benzenului, ciclohexanului, clorbenzenului etc., ai căror molecule nu sînt capabile nici să cedeze și nici să accepte protoni, se numesc *dizolvanți aprotici.*

Dizolvanții cu caracter bazic, ai căror molecule au mare afinitate pentru proton (NH_3 lichid, amine, piridină) se numesc *dizolvanți protofili.*

Dizolvanții cu caracter acid, ai căror molecule cedează ușor protoni (acidul formic anhidru, acidul sulfuric anhidru, acidul fluorhidric lichid) se numesc *dizolvanți protogeni.*

Trebuie însă avut în vedere că și dizolvanții la care predomină caracterul bazic sau acid manifestă de obicei proprietăți amfotere, de exemplu

	Acid	Bază	Acid conjugat (ioni de lioniu)	Bază conjugată (ioni de liat)
protogeni	H_2SO_4	$+ H_2SO_4 \rightleftarrows$	$H_3SO_4^+$	$+ HSO_4^-$
	$HCOOH$	$+ HCOOH \rightleftarrows$	$HCOOH_2^+$	$+ HCOO^-$
	CH_3COOH	$+ CH_3COOH \rightleftarrows$	$CH_3COOH_2^+$	$+ CH_3COO^-$
amfiprotici	H_2O	$+ H_2O \rightleftarrows$	H_3O^+	$+ HO^-$
	CH_3OH	$+ CH_3OH \rightleftarrows$	$CH_3OH_2^+$	$+ CH_3O^-$
	C_2H_5OH	$+ C_2H_5OH \rightleftarrows$	$C_2H_5OH_2^+$	$+ C_2H_5O^-$
protofili	$HCONH_2$	$+ HCONH_2 \rightleftarrows$	$HCONH_3^+$	$+ HCONH^-$
	NH_2-NH_2	$+ NH_2-NH_2 \rightleftarrows$	$NH_2-NH_3^+$	$+ NH_2-NH^-$
	NH_3	$+ NH_3 \rightleftarrows$	NH_4^+	$+ NH_2^-$

Echilibrele acestor reacții de ionizare a dizolvanților de diferite tipuri pot fi caracterizate prin constanta de autoprotoliză (produsul concentrației ionilor de lioniu și de liat).

În tabela 1.2 sînt date constantele de autoprotoliză ale cîtorva dizolvanți (la 25°C).

Tabela 1.2

Constantele de autoprotoliză ale unor dizolvanți

Dizolvant	K	Dizolvant	K
Acid sulfuric	1.10^{-5}	Alcool metilic	2.10^{-17}
Acid formic	5.10^{-7}	Alcool etilic	8.10^{-20}
Acid acetic	$2{,}5.10^{-13}$	Formamidă	1.10^{-17}
Apă	1.10^{-14}	Hidrazină	2.10^{-25}
		Amoniac	3.10^{-33}

Scanned with OKEN Scanner

INFLUENȚA NATURII DIZOLVANTULUI ASUPRA TĂRIEI ACIZILOR ȘI BAZELOR

Cînd vorbim despre ionizarea totală a acidului HA într-un dizolvant S, avem în vedere că moleculele acidului reacționează complet cu moleculele dizolvantului

$$HA + S \rightarrow HS^+ + A^-$$

Prin urmare tăria acidului depinde de capacitatea dizolvantului de a accepta protoni sau, cu alte cuvinte, de proprietățile bazice ale dizolvantului. De exemplu, acizii carboxilici sînt — cu puține excepții — acizi slabi în apă, dar se ionizează complet la dizolvarea lor în amoniac lichid, deoarece reacția lor cu acest dizolvant cu caracter bazic decurge practic complet

$$RCOOH + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + RCOO^-$$

Amoniacul lichid, datorită proprietăților lui puternic bazice, exercită un „efect de nivelare" asupra tăriei acizilor dizolvați în el; toți acizii carboxilici dizolvați în amoniac lichid sînt ionizați în aceeași măsură și par acizi tot atît de tari ca și acizii minerali obișnuiți.

Pentru a putea deosebi tăria acizilor, trebuie folosiți dizolvanți cu caracter mai puțin bazic.

Trecînd la apă devine clar că acizii minerali sînt acizi mai tari decît acizii carboxilici.

Pentru a lămuri care anume dintre acizii minerali sînt mai tari sau mai slabi este necesar să se folosească dizolvanți fie cu proprietăți bazice mai slabe decît apa, fie cu putere de ionizare mai mică, sau dizolvanți care să întrunească ambele proprietăți.

Astfel, în alcool metilic acidul azotic este ionizat numai parțial [65], pe cînd acidul clorhidric este ionizat total; în acid formic anhidru, acidul clorhidric este ionizat parțial iar acidul sulfuric total [66]

$$HNO_3 + CH_3OH \rightleftarrows CH_3OH_2^+ + NO_3^-$$

$$HCl + CH_3OH \rightleftarrows CH_3OH_2 + Cl^-$$

$$HCl + HCOOH \rightleftarrows HCOOH^+ + Cl^-$$

$$H_2SO_4 + HCOOH \rightleftarrows HCOOH_2^+ + HSO_4^-$$

În acid acetic glacial, constanta de disociere a $HClO_4$ este $1{,}6.10^{-4}$, a HBr, 4.10^{-5}, a H_2SO_4, 6.10^{-7}, a HCl, $1{,}4.10^{-7}$, a HNO_3 $4{,}2.10^{-8}$, a CCl_3COOH, $2{,}3.10^{-10}$ (după N. A. Izmailov [67]).

Dacă se compară *o serie de acizi dizolvați în același dizolvant*, se constată că cele mai puternice proprietăți acide la are acidul care este ionizat *în măsura cea mai mare.*

Cercetarea aciditățiii soluțiilor *aceluiași acid în diferiți dizolvanți* arată că soluția cu cele mai puternice proprietăți acide este aceea în care acidul este *cel mai puțin ionizat.* Să lămurim acest lucru luînd ca exemplu soluția

apoasă şi benzenică a acidului clorhidric : în apă acidul clorhidric există în special sub forma ionilor H_3O^+ şi Cl^-, adică sub forma produşilor rezultaţi din neutralizarea acidului clorhidric cu apă.

În benzen, HCl este practic neionizat. Dacă însă folosim pentru ambele soluţii acelaşi indicator, se constată că soluţia benzenică a acidului clorhidric este cea mai acidă. Acest lucru se datoreşte faptului că în procesul acceptării protonului de către molecula indicatorului (şi transformarea ei în acidul conjugat respectiv), în cazul soluţiei apoase această moleculă concurează cu moleculele de apă, iar în cazul soluţiei benzenice cu anionii Cl^- mult mai puţin bazici. Din această cauză soluţia benzenică de acid clorhidric este un donor de protoni mai bun decît soluţia apoasă.

La p. 92 se dau constantele de ionizare ale mai multor acizi organici în apă.

Mai jos se dau constantele de ionizare (la 25°C) ale cîtorva baze în apă :

guanidină	$NH_2-C(=NH)-NH_2$	3.10^{-1}
piperidină		$1{,}6.10^{-3}$
trietilamină	$(C_2H_5)_3N$	6.10^{-4}
amoniac	NH_3	$1{,}7.10^{-5}$
hidrazină	NH_2-NH_2	$8{,}5.10^{-7}$
piridină		$2{,}3.10^{-9}$
anilină	$C_6H_5-NH_2$	3.10^{-10}
uree	$H_2N-C(=O)-NH_2$	$1{,}5.10^{-14}$
acetamidă	$H_3C-C(=O)-NH_2$	$3{,}1.10^{-15}$

ACIZI FOARTE SLABI

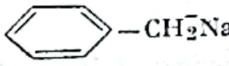
Printre combinaţiile organice există şi acizi foarte slabi; aceştia sînt aşa de puţin ionizaţi, încît chiar la dizolvarea lor în amoniac lichid gradul de ionizare nu poate fi măsurat.

Evident că pentru ruperea unui proton dintr-o astfel de combinaţie este necesară o bază mai puternică decît amoniacul, ca de exemplu anionul hidroxil OH^-; dar nici proprietăţile bazice ale acestuia nu sînt suficient de puternice pentru a transforma acizii foarte slabi în bazele conjugate respective. Cu aceasta se epuizează posibilităţile de ionizare a acizilor foarte slabi în soluţie apoasă, deoarece dacă am utiliza o bază B mai puternică decît ionul hidroxil aceasta ar reacţiona instantaneu cu moleculele de apă cu formare de ioni OH^- :

$$B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$$

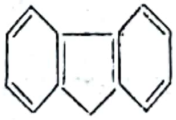
Ionizarea multor acizi foarte slabi și transformarea lor în baze conjugate (de exemplu ionizarea alcoolilor, aminelor, a unor hidrocarburi) a putut fi realizată în amoniac lichid sub acțiunea ionului de amidură NH_2^-. Transformarea substanțelor și mai puțin acide, decît amoniacul, în bazele conjugate respective poate fi realizată în mediu de eter sau de hidrocarbură.

Dăm cîteva exemple de transformare a unor acizi organici foarte slabi de tip Brönsted, în bazele conjugate respective.

Acid	Bază	Bază conjugată	Acid conjugat
$(H_3C)_3C-O-H$ +	NH_2^-	→ $(H_3C)_3C-O^-$ +	NH_3
+	NH_2^-	→ +	NH_3
$(C_6H_5)_2NH$ +	$(C_6H_5)_3C^-$	→ $(C_6H_5)_2N^-$ +	$(C_6H_5)_3CH$
+	C_6H_5Na	→  +	C_6H_6

Ionizarea alcoolului butilic terțiar și a fluorenului, sub acțiunea ionului de amidură (reacțiile 1—2), precum și ionizarea difenilaminei sub acțiunea anionului trifenilmetil (reacția 3), pot fi electuate în amoniac lichid sau eter [68], iar trecerea protonului de la grupa metil a toluenului la anionul fenil al fenil-sodiului, poate fi efectuată în hidrocarburi [69].

Mai jos se dau constantele de ionizare ale cîtorva acizi foarte slabi (drept dizolvant se consideră în mod convențional apa):

alcool metilic	CH_3OH	10^{-16}
acetofenonă	$C_6H_5-CO-CH_3$	10^{-19}
fenilacetilenă	$C_6H_5-C\equiv CH$	10^{-23}
fluoren		10^{-25}
trifenilmetan	$(C_6H_5)_3CH$	10^{-33}
difenilmetan	$(C_6H_5)_2CH_2$	10^{-35}
cumen	$C_6H_5-CH(CH_3)_2$	10^{-37}
etan	CH_3-CH_3	10^{-40}

BAZE FOARTE SLABE

Dacă am așeza combinațiile organice după proprietățile lor de acizi și baze, atunci la capătul diametral opus acizilor foarte slabi se vor găsi baze foarte slabe, ca esteri, acizi carboxilici, amide, cetone, nitroderivați și unele hidrocarburi aromatice.

Cu toate că unele dintre aceste combinații sînt destul de solubile în apă, proprietățile lor bazice nu pot fi studiate în soluție apoasă : adăugarea unui acid tare în soluția apoasă a acestor substanțe duce la același rezultat și anume la formarea aproape exclusivă a ionului de hidroniu H_3O^+, acidul conjugat al apei. Deoarece în acest caz se formează doar cantități neglijabile de acizi conjugați ai bazelor organice foarte slabe, este necesar să se caute alte condiții în care să fie posibilă punerea în evidență a bazicității acestora.

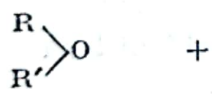
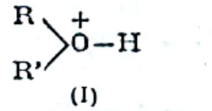
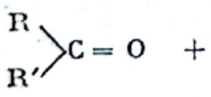
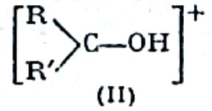
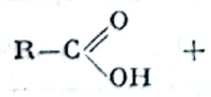
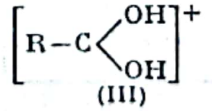
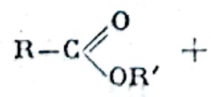
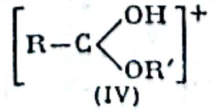
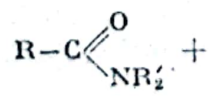
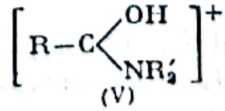
Dizolvantul cel mai des utilizat pentru aceste scopuri este acidul sulfuric de 95—100%, iar metoda respectivă este metoda crioscopică.

În aceste cercetări [70] se compară coborîrea punctului de congelare, observată experimental, cu depresiunea provocată de o substanță ce nu se disociază, luată în aceeași concentrație. Din raportul acestor două depresiuni (factorul i) se poate aprecia numărul particulelor formate la dizolvarea unei molecule de substanță.

Astfel, în cazul acidului trifluoracetic sau al acidului percloric, substanțe care nu se ionizează în acid sulfuric nici după tipul acizilor și nici după tipul bazelor, factorul i este aproximativ egal cu unitatea. Pe de altă parte, pentru substanțele ce se comportă în acid sulfuric ca baze monoacide factorul i este egal cu 2

$$B + H_2SO_4 \rightarrow HB^+ + HSO_4^- \quad (i = 2)$$

Din acest tip de substanțe fac parte aminele monobazice, eterii, care dau compuși de oxoniu de tipul $R_2\overset{+}{O}H$ (I), cetonele, acizii monocarboxilici simpli împreună cu esterii și aminele lor, care se transformă în cationi de tipul II—V :

Bază	Acid	Acid conjugat	Bază conjugată
 +	$H_2SO_4 \rightarrow$	 (I)	$+ HSO_4^-$ $(i=2)$
 +	$H_2SO_4 \rightarrow$	 (II)	$+ HSO_4^-$ $(i=2)$
 +	$H_2SO_4 \rightarrow$	 (III)	$+ HSO_4^-$ $(i=2)$
 +	$H_2SO_4 \rightarrow$	 (IV)	$+ HSO_4^-$ $(i=2)$
 +	$H_2SO_4 \rightarrow$	 (V)	$+ HSO_4^-$ $(i=2)$

În cazul nitroderivaților, al anhidridelor ciclice ale acizilor dicarboxilici, și al acizilor sulfonici, valoarea factorului i oscilează între 1 și 2; de aici rezultă că în soluții de acid sulfuric acești compuși nu sînt transformați complet în acizii lor conjugați [71].

Benzenul și homologii săi sînt aproape insolubili în acid sulfuric dar sînt solubili în acid fluorhidric, în care dau soluții bune conducătoare de electricitate [72]; aceasta arată că benzenul și homologii săi se comportă ca baze în reacțiile lor cu acidul fluorhidric

$$ArH + 2HF \rightarrow ArH_2^+ + HF_2^-$$

Dacă se diluează cu apă soluția de ArH în HF, hidrocarbura se separă în stare liberă.

Proprietățile bazice ale benzenului pot fi puse în evidență și pe altă cale: benzenul participă la reacția de schimb izotopic cu deuteriul din D_2SO_4 [73]. Acest schimb izotopic decurge mai mult ca sigur cu formarea intermediară a unui cation $C_6H_6D^+$

$$C_6H_6 + D_2SO_4 \rightleftarrows C_6H_6D^+ \rightleftarrows C_6H_5D + DHSO_4$$

Un schimb analog se produce și cu acid fluorhidric deuterat DF [74].

INFLUENȚA CONSTANTEI DIELECTRICE ASUPRA ECHILIBRULUI ACID-BAZĂ

Proprietățile de acid sau de bază ale unei substanțe chimice depind nu numai de structura ei, dar într-o măsură foarte mare și de natura dizolvantului (mai exact, de afinitatea relativă a substanței și a dizolvantului față de proton).

În diferiți dizolvanți aceeași substanță poate fi ionizată atît ca acid, cît și ca bază.

Așa, de exemplu, în apă anilina este o bază, iar în amoniac lichid ea este un acid slab; acidul acetic este acid în apă și bază în acid sulfuric.

Bază		Acid		Acid conjugat		Bază conjugată
$C_6H_5NH_2$	+	H_2O	$\rightleftarrows$	$C_6H_5\overset{+}{N}H_3$	+	HO^-
NH_3	+	$C_6H_5NH_2$	$\rightleftarrows$	NH_4^+	+	$C_6H_5NH^-$
H_2O	+	CH_3COOH	$\rightleftarrows$	H_3O^+	+	CH_3COO^-
CH_3COOH	+	H_2SO_4	$\rightleftarrows$	$CH_3COOH_2^+$	+	HSO_4^-

Stabilirea echilibrului acid-bază trebuie să fie puternic influențată de valorile constantei dielectrice a dizolvantului.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 1.3

Constantele dielectrice ale unor dizolvanți

Dizolvant	D	Dizolvant	D
Acid cianhidric	123 (15,6°)	Acetonă	22
Formamidă	110	Amoniac	17
Acid sulfuric	110 (20°)	Piridină	12
Acid fluorhidric	84	Anilină	7,2
Apă	79	Acid acetic	7,1
Hidrazină	54	Eter etilic	4,5
Acid formic	50		
Alcool metilic	31,5	Benzen	2,3
Alcool etilic	24,2	Clorbenzen	5,8
		n-Pentan	1,8

Aceste valori pot servi la aprecierea grosieră a capacității relative a dizolvantului de a favoriza formarea ionilor pozitivi și negativi în soluție.

După cum se vede din tabelă, constanta dielectrică a apei este cu aproximativ 50% mai mare decît cea a acidului formic, sensibil mai mare decît a alcoolilor, de 10 ori mai mare decît a acidului acetic și mult mai mare decît a eterului și benzenului. Aceasta înseamnă că asociația ionilor care se observă în apă numai la concentrații mari ale substanței dizolvate, se va produce în cazul dizolvanților ca alcoolii, cetonele, acizii organici sau eterii chiar în soluții foarte diluate.

Dependența echilibrului acid-bază de mărimea constantei dielectrice a dizolvantului nu este aceeași pentru diferite tipuri de echilibre.

Astfel, de exemplu, în reacția unui acid neutru din punct de vedere electric sau a unui acid ce poartă o sarcină negativă cu un dizolvant (S), se formează ioni de semn contrar

$$A + S \rightleftarrows B^- + SH^+ \quad (a)$$

$$A^- + S \rightleftarrows B^{2-} + SH^+ \quad (b)$$

$$A^{2-} + S \rightleftarrows B^{3-} + SH^+ \quad (c)$$

Creșterea constantei dielectrice a dizolvantului va micșora interacțiunea ionilor și va deplasa echilibrele de tip (a, b, c) spre dreapta.

O asemenea influență nu va exista într-o reacție de tip (d)

$$A^+ + S \rightleftarrows B + SH^+ \quad (d)$$

În sfîrșit, în cazul echilibrelor de tipul (e) și (f) se va observa un efect contrar

$$A^{2+} + S \rightleftarrows B^+ + SH^+ \quad (e)$$

$$A^{3+} + S \rightleftarrows B^{2+} + SH^+ \quad (f)$$

deoarece ionizarea acizilor A^{2+} și A^{3+} duce la apariția unor ioni de același semn.

Scanned with OKEN Scanner

Aşadar, cele mai importante proprietăţi ale dizolvanţilor, care exercită o influenţă asupra stabilirii echilibrului acid-bază în soluţie, sînt afinitatea acestora pentru proton şi constanta dielectrică ([62], p. 94)

TEORIA GENERALIZATĂ A ACIZILOR ŞI BAZELOR (TEORIA LUI LEWIS)

O interpretare mult mai generală a proprietăţilor de acid-bază ale combinaţiilor chimice decît cea a lui Brönsted a fost dată de Lewis în 1923 [75], [76]. Această teorie a căpătat o largă răpîndire în special la descrierea reacţiilor care au loc în dizolvanţi ce nu posedă grupe hidroxil.

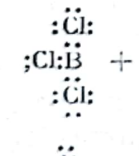
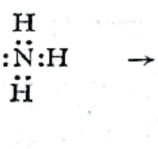
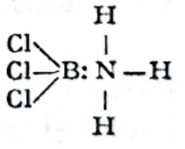
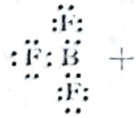
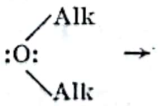
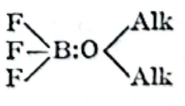
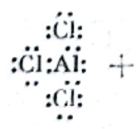
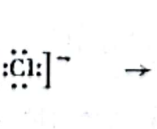
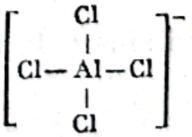
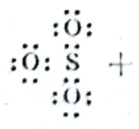
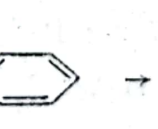
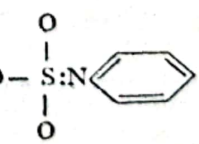
În ce constă esenţa teoriei lui Lewis? După cum s-a arătat mai înainte, protonul este un acid pentru că el poate forma o legătură convalentă cu o bază datorită perechii de electroni liberi (neparticipanţi) ai acesteia din urmă

$$H^+ + :B \rightarrow [H:B]^+$$

În afară de proton mai există însă foarte multe alte molecule şi ioni, capabili să funcţioneze ca acceptori de electroni, adică să reacţioneze cu bazele pe seama perechii de electroni neparticipanţi ai acestora din urmă.

După Lewis se numeşte acid orice moleculă sau ion capabil să funcţioneze ca acceptor al unei perechi de electroni. După cum se vede, Lewis întrebuinţează termenul de „acid" nu numai pentru substanţe ce posedă protoni, ci şi pentru cele care nu conţin protoni; astfel, noţiunea de „acid" este lărgită şi generalizată. Reacţia acid-bază (reacţia de neutralizare) constă deci după Lewis, în transferul unei perechi de electroni de la bază la acid („pentru folosire în comun").

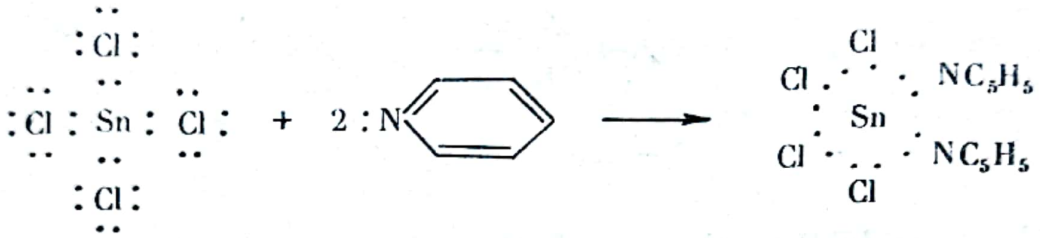
Acizii Lewis pot fi de mai multe tipuri, de exemplu substanţe ce posedă un atom cu octet incomplet :

Acid	Bază	Aduct
		
		
		
		

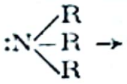
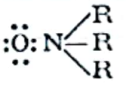
Atomii de bor în moleculele triclorurii şi trifluorurii de bor şi de asemenea atomul de aluminiu în molecula de triclorură de aluminiu au cîte 6 electroni de valenţă în loc de 8, cît este cifra maximă. Atomul de sulf din molecula trioxidului de sulf (anhidridei sulfurice) este de asemenea legat prin 6 electroni.

Deoarece acizii Lewis se adiţionează la moleculele bazelor în locul cu densitatea maximă de electroni, ei sînt denumiţi reactanţi electrofili. În mod analog bazele Lewis, care atacă întotdeauna moleculele în locul unde nucleele atomilor sînt cel mai puţin ecranate de către electroni, sînt denumite reactanţi nucleofili.

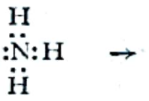
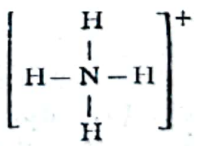
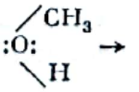
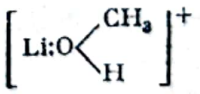
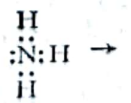
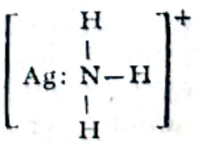
Acizi Lewis pot fi şi molecule de tipul $SnCl_4$, în care toţi atomii sînt înconjuraţi de un octet de electroni, dar unde în reacţia cu o bază, de exemplu cu piridina, are loc o lărgire a octetului unuia dintre atomi



Acizi Lewis mai pot fi şi unii atomi, de exemplu atomul de oxigen în reacţia cu aminele terţiare, ducînd la formarea de aminoxizi:

Acid	Bază	Aduct
		

Acizi Lewis mai sînt şi cationii de tipul H^+, Li^+ şi Ag^+

Acid	Bază	Aduct
H^+ +		
Li^+ +		
Ag^+ +		

Pentru chimia organică este deosebit de importantă o grupă de cationi, care joacă un rol esenţial în reacţiile de substituţie aromatică electrofilă, ca

Scanned with OKEN Scanner

de exemplu ionul de nitroniu NO_2^+, cationii halogenilor $:\ddot{Cl}:^+$, $:\ddot{\underset{..}{B}}r$ diferiţi ioni de aciliu $R-\overset{+}{C}=O$ (v. cap. VIII).

Multe reacţii de adiţie la legăturile multiple C=O, C=N, N=O pot fi considerate în lumina teoriei lui Lewis ca reacţii de tip acid-bază, de exemplu formarea cianhidrinelor, a hidratului de cloral sau hidroliza nitrililor în mediu bazic:

Bază		Acid		Aduct
$N\equiv C:^-$	+	$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=O$	→	$\left[\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix}C\equiv N\\ \ddot{O}:\end{matrix}\right]^-$
$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>:O:$	+	$Cl_3C-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$	→	$Cl_3C-C\begin{matrix}\nearrow O-H\\ -O-H\\ \searrow H\end{matrix}$
$H\ddot{\underset{..}{O}}:^-$	+	$R-C\equiv N$	→	$\left[R-\overset{OH}{\overset{\vert}{C}}=\ddot{\underset{..}{N}}\right]^-$

Legătura dublă C=C nu manifestă de obicei proprietăţi acide în sensul teoriei lui Lewis. În cazul cînd legătura C=C este conjugată cu o grupă acceptoare de electroni, ca de exemplu grupa carbonil sau nitril, dubla legătură C=C capătă însă proprietăţi acide.

Astfel, în reacţia de cianoetilare a cetonelor, anionul organic al cetonei se adiţionează la legătura C=C a moleculei acrilonitrilului.

Bază		Acid		Aduct
$\left[RR'\underset{..}{C}-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-R''\right]^-$	+	$\overset{\delta+}{CH_2}=CH-C\equiv N^{\delta-}$	→	$\begin{matrix}CH_2-\ddot{C}H-C\equiv N\\ \vert\\ RR'C-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-R''\end{matrix}$

Anumite proprietăţi acide manifestă dubla legătură C=C din perfluorolefine (v. cap. IV).

Din materialul expus mai sus se vede că după Lewis alături de proton, sînt consideraţi acizi şi un număr mare de molecule, ioni şi atomi; în ceea ce priveşte bazele, ele sînt în majoritatea cazurilor aceleaşi ca şi după Brönsted, adică:

a) molecule conţinînd atomi ai elementelor din grupele V, VI şi VII ale sistemului periodic cu o pereche de electroni neparticipanţi (amine, alcooli, eteri, mercaptani etc.);

b) anioni (de exemplu anionii halogenilor, hidroxilul, alcoxilii, carbanionii);

c) olefine şi hidrocarburi aromatice.

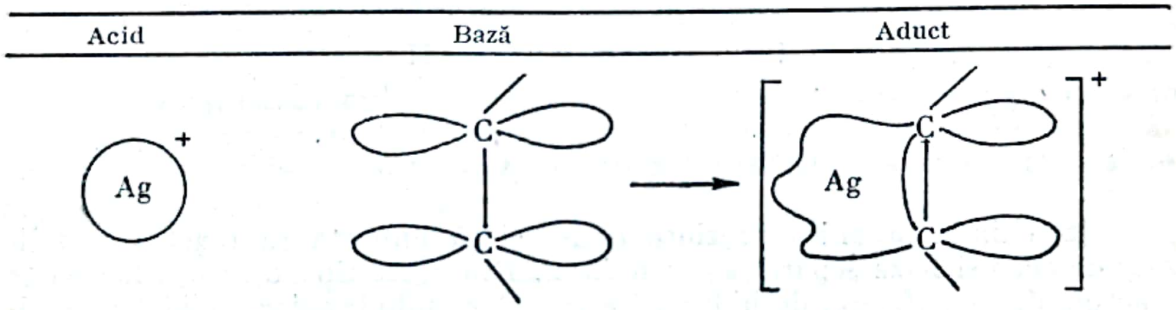
COMPLECȘI π

Bazicitatea olefinelor și a hidrocarburilor aromatice în sens generalizat joacă un rol mult mai important decît bazicitatea în sensul teoriei lui Brönsted (acceptare de protoni).

Se cunoaște un număr mare de produși de adiție a sărurilor metalice la olefine și hidrocarburi aromatice. Ca exemplu se poate cita aductul izoamilenei cu clorură de zinc $(CH_3)_2C{=}CH.CH_3.ZnCl_2$ [77], aductul etilenei cu clorură de platină $(C_2H_4).PtCl_2$ [78], al stilbenului cu clorură ferică $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}C_6H_5.2FeCl_3$ [79], al benzenului cu percloratul de argint, $C_6H_6.AgClO_4$ [80].

În acești complecși cationul metalului se leagă probabil într-un anumit mod de hidrocarbura nesaturată pe seama electronilor π ai moleculei de hidrocarbură.

În complexul benzenului cu $AgClO_4$, ionul de argint nu este legat numai de unul din atomii de carbon, ci se pare că el ar fi legat în egală măsură de doi atomi de carbon vecini ai inelului benzenic, prin doi electroni π. Astfel de aducți sînt denumiți complecși π.



Formarea complexului π

În majoritatea cazurilor nu s-a lămurit încă dacă aducții olefinelor și hidrocarburilor aromatice cu acizii Lewis sînt construiți după tipul complecșilor π, sau dacă acești acizi sînt legați printr-o legătură covalentă obișnuită cu un anumit atom de carbon (complex σ).

În cazul cînd aductul cationului metalic (nu al protonului) poate fi izolat, problema structurii lui ar putea fi rezolvată în principiu cu ajutorul metodei roentgenografice. Din păcate însă majoritatea celor mai importanți complecși de acest tip se formează în concentrații relativ joase în soluție, de exemplu, în cursul unora din reacțiile de substituție. De aceea, în problema structurii complecșilor π trebuie să ne limităm deocamdată la ipoteze.

În legătură cu aceasta trebuie menționați doi complecși diferiți ai hidrocarburilor aromatice, de exemplu ai benzenului, cu acidul clorhidric, dintre care unul se formează în absența clorurii de aluminiu (I) iar altul în prezența ei (II) [81].

Primul este disociat într-un grad destul de avansat (chiar la −75°C)

$$C_6H_6.HCl \rightarrow C_6H_6 + HCl$$

este incolor și nu conduce curentul electric.

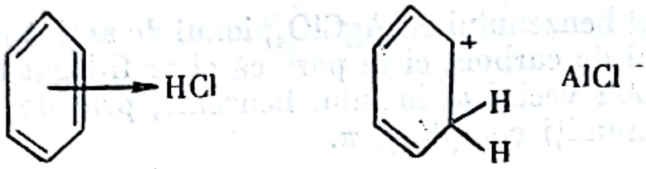
Dacă preparăm complexul I al benzenului cu acid clorhidric deuterat și recuperăm benzenul din acest complex, nucleul benzenic nu conține deuteriu

$$C_6H_6 + DCl \rightarrow C_6H_6.DCl \rightarrow C_6H_6 + DCl$$

Complexul II, obținut în prezența $AlCl_3$, este colorat și bun conducător de electricitate. Preparînd complexul cu DCl și recuperînd apoi benzenul, nucleul benzenic conține de data aceasta deuteriu

$$C_6H_6 + DCl + AlCl_3 \rightarrow C_6H_6DCl.AlCl_3 \rightarrow C_6H_5{-}D + HCl + AlCl_3$$

Este foarte probabil că primul complex (I) este un complex π iar cel de-al doilea (II) un complex σ



I II

CATALIZA PRIN ACIZI ȘI BAZE

În chimia organică prezintă o deosebită importanță reacțiile catalizate de acizi și baze separat sau simultan. Din acest tip de reacții fac parte reacțiile de esterificare, de hidroliză a esterilor, anhidridelor, amidelor, nitrililor, clorurilor acide din seria alifatică și aromatică, majoritatea reacțiilor de adiție la grupa carbonil, condensările de tip Claisen, Perkin și Michael, condensările aldolice, reacțiile de polimerizare ale compușilor nesaturați și multe altele.

Multe reacții sînt accelerate de către acizii protonici (HF, H_2SO_4, H_3PO_4) și de către acizii aprotonici (BF_3, $AlCl_3$, $SnCl_4$).

Se poate face o analogie între acțiunea acizilor și bazelor asupra dizolvanților amfoteri și acțiunea catalizatorilor asupra mersului reacțiilor [82].

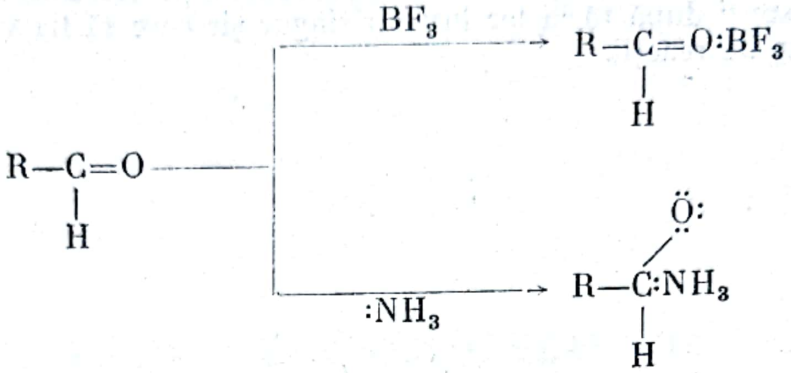
După cum la interacțiunea unui acid cu un dizolvant crește concentracția cationilor dizolvantului, iar la interacțiunea unei baze cu dizolvantul crește concentrația anionilor acestuia, tot astfel la adăugarea unui catalizator acid la o substanță ce reacționează crește concentrația grupelor acide, iar la adăugarea unui catalizator bazic crește concentrația grupelor bazice.

Astfel, clorura de aluminiu, clorura de staniu, trifluorura de bor și acidul sulfuric acționează în reacțiile de alchilare a hidrocarburilor aromatice cu halogenuri de alchil, alcooli, eteri și esteri în același mod: rolul catalizatorului constă în legarea anionului, formîndu-se astfel cationul alchil respectiv

$$Alk{-}X + A \rightarrow Alk^+ + AX^-$$

$$Alk^+ + ArH \rightarrow Ar{-}Alk + H^+$$

Substanţele ale căror reacţii sînt catalizate atît de acizi cît şi de baze prezintă proprietăţi amfotere, ca de exemplu



TĂRIA ACIZILOR ŞI BAZELOR. TĂRIA NUCLEOFILĂ ŞI ELECTROFILĂ A REACTANŢILOR

Acizii şi bazele nu pot fi dispuşi într-o anumită ordine după tăria lor relativă, deoarece această tărie depinde nu numai de dizolvant ci şi de natura acidului (sau a bazei) luate drept termen de comparaţie. Acest fapt a fost remarcat pentru prima oară de Lewis.

Chiar în cazul unui grup mai restrîns de acizi, acizii protonici, capacitatea lor de a cataliza diferite reacţii chimice nu este funcţie simplă şi monotonă a tăriei lor acide, cu toate că în acest caz tăria acizilor sau a bazelor are un sens fizic relativ simplu : tăria acidului este determinată în esenţă de tăria legăturii hidrogenului cu restul moleculei de acid, iar tăria bazei de afinitatea acesteia pentru proton.

Acizii generalizaţi sînt de natură foarte diferită, de aceea este natural ca ei să nu poată fi dispuşi într-un singur şir valabil pentru toate felurile de reacţii de tipul acid-bază.

Astfel de exemplu, la compararea tăriei bazelor CN^-, SO_3^{2-} şi NH_3 în reacţia lor cu protonul sau cu cationul de Ag, se obţin succesiuni diferite :

pentru reacţia cu H^+ :

$$\underset{(25\cdot 10^9)}{CN^-} > \underset{(1{,}8\cdot 10^9)}{NH_3} > \underset{(1\cdot 10^7)}{SO_3^{2-}}$$

pentru reacţia cu Ag^+ :

$$\underset{(2{,}6\cdot 10^{18})}{CN^-} > \underset{(1{,}7\cdot 10^7)}{SO_3^{2-}} > \underset{(3{,}3\cdot 10^8)}{NH_3}$$

În paranteză sînt trecute valorile constantei de echilibru K a reacției de neutralizare *).

Din cele expuse mai sus rezultă că reactanții electrofili și neuclofili nu pot fi dispuși după tăria lor într-un singur șir care să fie valabil pentru toate tipurile de reacții.

*) Constanta de echilibru a reacției de neutralizare este egală cu raportul între concentrația compusului rezultat din reacția dintre acid și bază și produsul concentrațiilor acidului și bazei:

$$K = \frac{[\text{produs de reacție între acid și bază}]}{[\text{acid}]\,[\text{bază}]}.$$

Baza este cu atît mai tare cu cît constanta de echilibru este mai mare.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL II

SUBSTITUȚIA LA ATOMUL DE CARBON SATURAT

NOȚIUNEA DE STARE DE TRANZIȚIE

În cazul general mersul reacțiilor chimice este determinat de doi factori : variația energiei libere a sistemului și viteza de transformare. Primul factor este un factor termodinamic, iar al doilea, cinetic.

Pentru reacțiile care sînt practic ireversibile are importanță hotărîtoare viteza de transformare și de aceea de multe ori, datorită unei viteze de transformare mai mari, reacția decurge în direcție mai puțin avantajoasă din punct de vedere termodinamic.

Dacă însă reacția este reversibilă și decurge suficient de repede, mersul ei este determinat de factorul termodinamic, deoarece poziția echilibrului nu depinde de viteza cu care se stabilește acesta, ci numai de raportul între constantele de viteză ale procesului direct și invers.

În cazul reacțiilor reversibile care decurg încet se manifestă ambii factori.

Reacțiile organice decurg pînă la stadiul stabilirii echilibrului numai în cazuri relativ rare; din această cauză de cele mai multe ori rezultatele proceselor complexe sînt determinate de factorul cinetic, și nu de cel termodinamic. În cazul general se manifestă însă ambii factori, ceea ce complică mult cercetarea și interpretarea mersului reacțiilor chimice.

Conform ecuației fundamentale aproximative a vitezei reacțiilor chimice

$$K = PZ \cdot e^{-E/RT},$$

constanta de viteză K este o funcție a temperaturii T, a numărului de ciocniri între moleculele reactante Z, a factorului de probabilitate P și a energiei de activare E (R este constanta gazelor, iar e — baza logaritmilor naturali).

Cercetarea termochimică arată că în majoritatea cazurilor energia de activare a reacțiilor compușilor organici este mai mică decît energia de disociere a acestor compuși în ioni *).

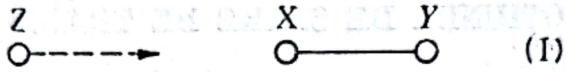
*) Același lucru se observă și în cazul reacțiilor unor compuși anorganici cu structură covalentă. De exemplu, energia de disociere a HJ în atomi este de 70 kcal/mol (energia de disociere în ioni este și mai mare), pe cînd energia de activare a reacției $2HI \xrightarrow{\text{termic}} H_2 + I_2$ (în fază gazoasă) este de numai 44 kcal/mol.

Prin urmare, în general reacțiile organice nu decurg prin stadiul disocierii în ioni liberi, ci pe alte căi. Ne putem face o imagine despre aceste căi, folosind *teoria stării de tranziție* sau a *complexului activat.*

Pentru a lămuri esența teoriei stării de tranziție vom cerceta o reacție de substituție bimoleculară, de exemplu

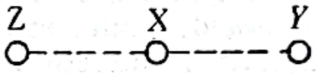
$$Z + XY \rightarrow ZX + Y$$

La interacțiunea moleculei reactantului Z cu molecula XY sînt posibile cele mai felurite ciocniri între aceste două particule, dar reacția chimică se produce numai atunci cînd Z se apropie de molecula XY de-a lungul axei acesteia (sau sub un unghiu mic față de această axă) dinspre partea în care este situat X.



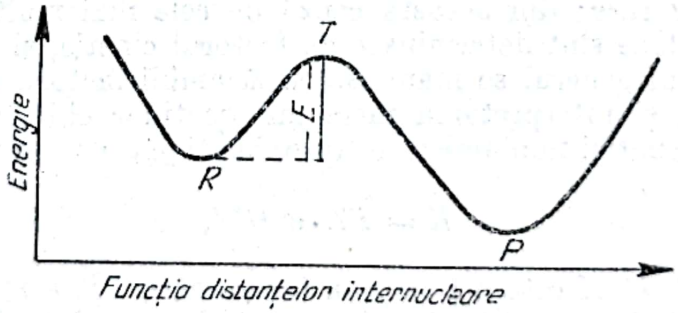
(I)

În cursul apropierii acestor două particule, la un moment dat între Z și X se formează o legătură slabă, slăbindu-se simultan legătura X—Y



(II)

În această stare X este legat într-o anumită măsură de Z, fără a fi pierdut însă legătura cu Y. Această stare se numește *stare de tranziție* sau *complex activat.* Deoarece pentru atingerea acestei stări la apropierea particulelor Z și XY este necesar un consum de energie, în speță pentru alungirea legăturii X—Y, starea de tranziție corespunde maximului de pe curba de energie care reprezintă starea energetică a sistemului ce reacționează (fig. 2.1).



2.1. Variația stării energetice a unui sistem ce reacționează.

La o apropiere și mai mare a lui Z de X, între acestea se formează o legătură covalentă, iar legătura între X și Y se rupe definitiv

(III)

Acest proces este însoțit de o scădere a energiei sistemului ce reacționează. Punctul R (fig. 2.1) corespunde energiei sistemului atunci cînd Z și XY sînt depărtați unul de altul (I), punctul P corespunde unui sistem analog, ZX și Y (III), iar punctul T corespunde energiei stării de tranziție (II). Diferența între energia stării de tranziție (T) și energia sistemului inițial (R) reprezintă energia de activare (E) a unei reacții date. Prin urmare, *energia de activare este energia necesară pentru aducerea a două (sau mai multe) particule reactante în starea de complex activat.*

Reacția de substituție bimoleculară $Z + XY \rightarrow ZX + Y$, cercetată mai sus poate fi reprezentată comod cu ajutorul așa-numitei „diagrame de contururi de energie" (fig. 2.2). Dacă se notează pe axa absciselor distanța XY, pe axa ordonatelor distanța ZX, iar pe axa perpendiculară pe planul format

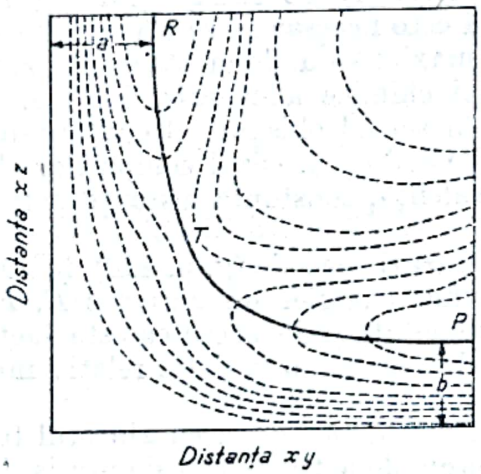


Fig. 2.2. Variația stării energetice a unui sistem ce reacționează (diagrama de contur).

de axa absciselor și axa ordonatelor energia sistemului, atunci variația acestei energii, pe măsură ce decurge reacția, poate fi reprezentată cu ajutorul curbei RTP. Liniile punctate reprezintă „contururile de energie", iar fiecare contur corespunde unei anumite valori constante a energiei *). Aceste valori cresc după axa a treia dinspre minimele R și P spre T. R se găsește în fundul unei „văi", mărginită de ambele părți de „platouri de energie" și care se ridică spre „trecătoarea energetică" la T. De la această trecătoare coboară o „vale" similară spre P. Dacă Z se află la o distanță practic infinită de XY, distanța internucleară de echilibru a moleculei XY este reprezentată prin distanța a, iar energia sistemului (Z + XY) are valoare minimă. Pe măsură ce se apropie Z (deci scade ZX) distanța XY crește, la început încet, iar apoi mai repede, așa cum se arată pe curba RT. În același timp crește și energia sistemului care „urcă valea" spre „trecătoarea" T; această trecătoare reprezintă starea de tranziție. Aici X reacționează în egală măsură atît cu Z, cît și cu Y. La o apropiere și mai mare a lui Z de X, distanța XY se mărește și

*) După construcția ei diagrama de contururi de energie se aseamănă cu reprezentarea reliefului pe o hartă geografică.

sistemul „coboară valea“ TP pînă la P. Punctul P corespunde sistemului de particule Y și ZX, care nu reacționează între ele. Distanța internucleară de echilibru a moleculei XZ este reprezentată prin distanța b, iar energia sistemului (ZX + Y) are valoare minimă în punctul P.

„Trecătoarea“ din punctul T reprezintă bariera de energie între XY și XZ; înălțimea ei este o măsură a energiei de activare a procesului $Z + XY \rightarrow ZX + Y$. În mod asemănător se poate interpreta un proces mai complicat de substituție, în cazul unui sistem de „patru centre“ (de tipul $YZ + RX \rightarrow RZ + YX$).

Trebuie remarcat că starea de tranziție corespunde maximului de pe curba de energie și de aceea un asemenea sistem nu poate fi considerat ca un compus intermediar. Orice compus chimic intermediar, oricît de nestabil, corespunde unui minim relativ de energie, iar pentru trecerea de la acest compus la starea finală este necesar să se învingă din nou o anumită barieră de energie (al doilea maxim — a doua stare de tranziție). Compușii intermediari sînt combinații chimice adevărate, iar starea de tranziție nu este o combinație chimică în sensul obișnuit al cuvîntului; de aceea nu i se pot aplica noțiuni și reguli valabile în cazul compușilor chimici adevărați, ca de exemplu noțiunea de valență, constanța distanțelor interatomice și a unghiurilor de valență etc.

Cu excepția unor cazuri speciale (v. p. 410), în reacțiile organice importanța primordială revine energiei de activare E. E intră ca exponent în ecuația cinetică fundamentală și de aceea ea este factorul cel mai important care determină viteza de reacție; o variație relativ mică a lui E modifică de zeci de ori viteza de reacție.

Trebuie menționat însă, că astăzi, cu ajutorul teoriei stării de tranziție nu se poate calcula energia de activare atît de precis, încît să se poată explica (și mai puțin prevedea) de ce unele reacții organice decurg preferențial față de altele. Singura metodă pentru a putea aprecia factorii care determină energia de activare, de exemplu a unor reacții organice concurente, constă în compararea pur calitativă a structurii complecșilor activați ai acestor reacții și evaluarea comparativă a energiilor lor. Criteriul valabilității acestor raționamente este, evident, experiența.

CLASIFICAREA REACȚIILOR DE SUBSTITUȚIE

Termenul de „substituție“ se utilizează de obicei pentru desemnarea unor reacții, în care hidrogenul se substituie printr-un alt atom sau grupă de atomi. În sensul larg al cuvîntului prin reacții de substituție (sau de schimb) trebuie să se înțeleagă însă acele reacții, în care orice atom sau grupă de atomi se înlocuiește prin orice alt atom sau grupă de atomi, conform schemei generale

$$Z + RX \rightarrow RZ + X$$

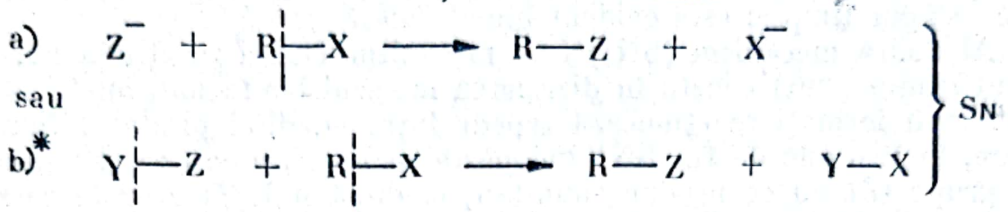
sau

$$YZ + RX \rightarrow RZ + XY$$

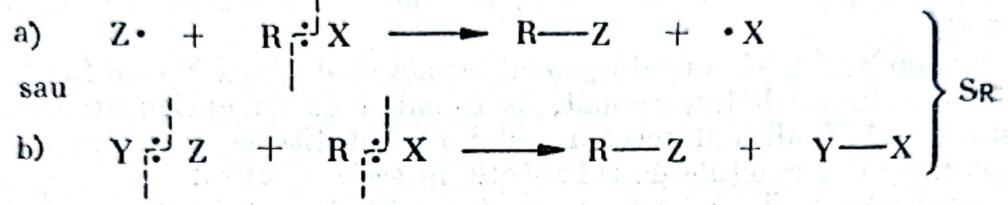
Scanned with OKEN Scanner

În funcție de modul în care se rupe legătura $R—X$ care este, determinat de structura chimică a compusului inițial și de natura reactantului, substituția poate fi nucleofilă (SN), radicalică (SR) sau electrofilă (SE).

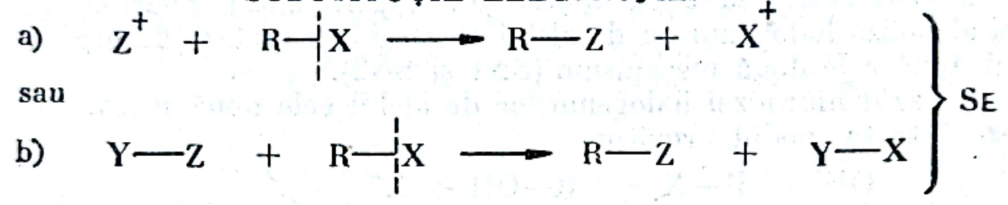
SUBSTITUȚIE NUCLEOFILĂ



SUBSTITUȚIE RADICALICĂ



SUBSTITUȚIE ELECTROFILĂ



SUBSTITUȚIA NUCLEOFILĂ

Două mecanisme de substituție nucleofilă (SN1 și SN2). Cercetarea unui număr mare de reacții de substituție nucleofilă în seria alifatică, în special a hidrolizei și alcoolizei halogenurilor de alchil, efectuată mai cu seamă de Ingold, Hughes și colaboratorii lor, au dus la concluzia că există două mecanisme distincte de substituție nucleofilă.

În cazul cel mai simplu, dacă în moleculele substanțelor ce reacționează există trei centre de reacție și dacă în timpul reacției se rupe numai o singură legătură, reacția de substituție nucleofilă poate fi reprezentată prin două scheme

$Z + R—X \longrightarrow R—Z + X$ SN2 (substituție nucleofilă bimoleculară)

$R—X \xrightarrow{\text{încet}} R^+ + X^-$

$R^+ + Z^- \xrightarrow{\text{repede}} R—Z$ SN1 (substituție nucleofilă unimoleculară)

*) Este evident că reacția de tip *b*) reprezintă un proces de substituție nucleofilă a lui X prin Z la atomul de carbon saturat al radicalului organic R. Aceeași reacție reprezintă și un proces de substituție electrofilă a lui Y prin R în molecula Y — Z (sau a lui R prin Y în molecula R—X). Același lucru este adevărat și pentru reacțiile de substituție electrofilă de tip *b*). Aceste relații sînt analoge relațiilor ce se observă în cazul reacțiilor de oxido-reducere.

Primul mecanism al reacției de substituție nucleofilă (SN2) este foarte clar; este vorba de mecanismul unei reacții obișnuite de substituție bimoleculară, a cărui interpretare modernă a fost expusă la p. 104—105. Procesul decurge prin intermediul stării de tranziție și constă în adiția unei grupe (Z) și îndepărtarea simultană a unei alte grupe (X). Această reacție decurge într-un singur timp și este evident bimoleculară.

Al doilea mecanism (SN1) este mecanismul unei reacții în doi timpi. Primul stadiu (lent) constă în disocierea moleculelor în ioni iar în al doilea stadiu ionii formați reacționează repede între ei, dînd produsul final. Prin urmare, în reacțiile de tip SN1 îndepărtarea unei grupe (X) și adiția celeilalte grupe (Z) nu se produc simultan, ci după îndepărtarea încetă a lui X urmează adiția rapidă a lui Z. Deoarece stadiul cel mai lent al acestei reacții este un proces unimolecular, reacția în ansamblul ei este unimoleculară *).

Mecanismul SN1 nu este posibil atunci cînd grupa X este foarte strîns legată de radicalul hidrocarbonat, de exemplu de un nucleu aromatic. Din această cauză dualismul mecanismului de substituție nucleofilă se aplică de fapt numai la reacțiile de substituție în seria alifatică.

Existența a două mecanisme distincte de substituție nucleofilă se poate dovedi cercetînd dacă materialul experimental referitor la hidroliza și alcooliza halogenurilor de alchil concordă cu ipoteza decurgerii acestor reacții după cele două mecanisme (SN1 și SN2).

În cazul hidrolizei halogenurilor de alchil cele două mecanisme pot fi reprezentate în modul următor

$$OH^- + R{-}X \longrightarrow R{-}OH + X^-$$

sau

$$H{-}OH + R{-}X \longrightarrow R{-}OH + X^- + H^+ \quad \Big\} \text{SN2}$$

$$R{-}X \xrightarrow{\text{încet}} R^+ + X^-$$

$$R^+ + OH^- \xrightarrow{\text{repede}} R{-}OH$$

sau

$$R^+ + H{-}OH \xrightarrow{\text{repede}} R{-}OH + H^+ \quad \Big\} \text{SN1}$$

Este natural de presupus că decurgerea reacției după mecanismul SN1 sau SN2 va fi hotărîtă de natura radicalilor R și X din RX, de natura reactantului Z și de condițiile de reacție.

Din punct de vedere teoretic este de așteptat ca modificarea proprietăților de donor de electroni ale radicalului R să influențeze în mod diferit reacțiile SN1 și SN2. Astfel, dacă se aleg diferiți radicali R în ordinea crescîndă a efectului lor donor de electroni, atunci în cazul mecanismului SN2

*) Ionizarea, ce se produce în cazul reacțiilor care decurg după mecanismul SN1 se consideră ionizarea solvolitică. Aceasta înseamnă că ionizarea „unimoleculară" este în realitate „polimoleculară", deoarece la reacție participă moleculele dizolvantului (de exemplu apa). Dar din acest punct de vedere, toate reacțiile care au loc în soluție trebuie considerate polimoleculare. Pentru a evita aceasta s-a propus să se considere ca moment determinant faptul dacă numai un singur fel de molecule suferă „transformări covalente" (reacții unimoleculare) sau dacă acestor transformări li se supun două feluri de molecule (reacții bimoleculare).

Scanned with OKEN Scanner

atacul moleculei R—X de către un reactant care are o pereche de electroni neparticipanți, fie acesta OH^- sau H—O—H, va fi îngreunat; dimpotrivă, ionizarea, care determină viteza reacției ce decurge după mecanismul SN1 va fi ușurată.

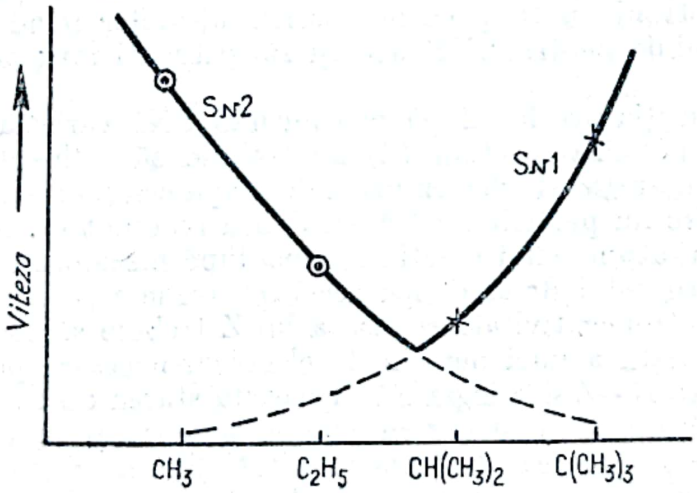
La variația lui R în sensul indicat mai sus în limite destul de largi trebuie să se observe la început o încetinire a reacțiilor de tip SN2, iar apoi o trecere la mecanismul SN1 cu viteză crescîndă [1].

Datele experimentale referitoare la hidroliza unei serii de halogenuri de alchil RX, dispuse în ordinea crescîndă a proprietăților donoare de electroni ale lui R ($R=CH_3$, C_2H_5, $CH(CH_3)_2$, $C(CH_3)_3$) concordă perfect cu ipoteza expusă mai sus.

Hidroliza compușilor CH_3X și C_2H_5X cu alcalii în soluție alcoolică sau alcoolică apoasă este o reacție bimoleculară iar C_2H_5X reacționează mai încet decît CH_3X.

Măsurătorile cinetice efectuate în cazul hidrolizei $(CH_3)_2CHX$ în soluție alcoolică apoasă au arătat că hidroliza decurge simultan atît după mecanismul bimolecular, cît și după cel unimolecular, viteza reacției bimoleculare fiind mai mică decît în cazul hidrolizei C_2H_5X [2].

Hidroliza $(CH_3)_3CX$ în soluție alcoolică apoasă sau în acetonă apoasă decurge unimolecular; viteza reacției este mult mai mare, decît în cazul compusului $(CH_3)_2CHX$ în condiții identice [3]. Viteza de hidroliză a $(CH_3)_3CX$ nu depinde de prezența sau absența bazei. Această trecere de la SN2 la SN1 în seria CH_3X, C_2H_5X, $(CH_3)_2CHX$ $(CH_3)_3CX$ arată că în cazul mecanismului



2.3. Viteza relativă de hidroliză a halogenurilor de alchil în funcție de natura radicalilor alchil (4).

SN1 reactantul nucleofil nu atacă molecula substanței inițiale, iar viteza măsurabilă este viteza de ionizare, proces care se produce cu atît mai ușor, cu cît R furnizează mai ușor electroni.

Viteza relativă de hidroliză a halogenurilor de alchil este reprezentată în figura 2.3.

Compararea cantitativă a vitezelor relative de hidroliză ne dă următoarea imagine, de exemplu pentru cazul bromurilor de alchil [5]:

CH_3Br	2140,
CH_3CH_2Br	171,
$(CH_3)_2CHBr$	5,
$(CH_3)_3CBr$	1010

(cifrele reprezintă suma constantelor de ordinul I și II).

Alte grupe alchil primare favorizează același mecanism ca și grupele CH_3 și C_2H_5, deoarece efectul inductiv al diferitelor grupe *n*-alchil diferă foarte puțin de la un caz la altul. Grupele alchil secundare se aseamănă cu izopropilul, iar cele terțiare, cu *terț.*-butilul.

Este de asemenea interesantă seria de halogenuri de alchil CH_3X, $C_6H_5CH_2X$, $(C_6H_5)_2CHX$, $(C_6H_5)_3CX$.

În timp ce CH_3X se hidrolizează după mecanismul bimolecular, cinetica hidrolizei alcaline a clorurii de benzil nu este atît de simplă [6]. Difenilclormetanul se hidrolizează în soluție alcoolică apoasă după mecanismul unimolecular; în acest caz viteza de hidroliză nu depinde de cantitatea de alcalii adăugată [7]. Trifenilclormetanul dă în dizolvanți cu putere de ionizare mare soluții bune conducătoare de electricitate. Evident că hidroliza clorurii de benzil decurge simultan după mecanismul unimolecular, și după cel bimolecular; de aici rezultă clar de ce hidroliza alcalină (care favorizează mecanismul SN2, datorită concentrației relativ mari a ionilor OH) are loc cu viteză mai mare atunci cînd nucleul clorurii de benzil conține substituenți acceptori de electroni, în timp ce în absența alcaliilor (cînd condițiile sînt mai puțin favorabile pentru SN2) aceiași substituenți micșorează viteza de hidroliză.

Cînd substituția are loc după mecanismul SN1 variația electronegativității celui de-al doilea reactant (Z) nu trebuie să influențeze viteza de reacție, deoarece aceasta este determinată de etapa cea mai lentă a procesului (ionizarea), la care nu participă cel de-al doilea reactant (v. p. 108).

Dimpotrivă, atunci cînd reacția are loc după mecanismul SN2, variația electronegativității celui de-al doilea reactant trebuie să influențeze viteza procesului. O electronegativitate redusă a lui Z trebuie să contribuie la furnizarea de către acesta a unei perechi de electroni necesară pentru formarea legăturii covalente R—Z și în legătură cu aceasta starea de tranziție Z...R...X trebuie să se realizeze în acest caz cu energie de activare mai mică.

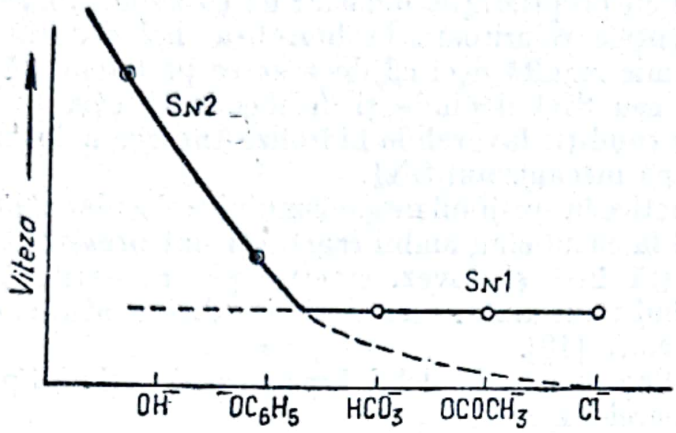
Prin urmare, scăderea electronegativității lui Z trebuie să contribuie la creșterea vitezei reacției de substituție după mecanismul SN2.

Din cele expuse mai sus se poate presupune că dacă se iau diferiți reactanți (Z), mărind continuu electronegativitatea lor, la început trebuie să se producă o încetinire a reacțiilor ce decurg după mecanismul SN2, iar apoi trecerea la mecanismul SN1 cu viteză constantă.

Experiența confirmă această presupunere [8], după cum se vede din figura 2.4, unde proprietatea de a atrage electroni a lui Z crește de la stînga la dreapta.

Dovezile în sprijinul existenței a două mecanisme de substituție nucleofilă (SN2 și SN1) ar putea fi mult simplificate, dacă ordinul de reacție ar fi

un criteriu sigur pentru mecanismul ei cinetic. Trebuie însă avut în vedere că valorile constante ale constantelor de viteză din ordinul I, obținute la



2.4. Viteza de substituție a halogenului în halogenurile de alchil cu ioni ce se deosebesc prin electronegativitatea lor.

hidroliza halogenurilor de alchil de tipul clorurii de *terț.*-butil în soluție alcoolică apoasă nu constituie o dovadă suficientă pentru mecanismul unimolecular al acestei reacții. În acest mediu au loc două reacții

$$R{-}Cl + H{-}OH \longrightarrow R{-}OH + HCl$$
$$R{-}Cl + HO{-}C_2H_5 \longrightarrow R{-}OC_2H_5 + HCl$$

Deoarece apa și alcoolul sînt în exces, reacția va fi inevitabil de ordinul I (în cazul unei reacții bimoleculare ea va fi pseudounimoleculară *).

Dovada cea mai importantă în sprijinul mecanismului unimolecular al reacției este faptul că viteza ei nu depinde de adăugarea ionilor OH^-, deoarece dacă reacția ar avea loc după mecanismul SN2, la adăugarea în apă a unui reactant nucleofil mai puternic, cum ar fi ionul hidroxil, viteza ei ar crește.

Pentru a putea determina mecanismul cinetic al unei reacții după ordinul ei, este necesar ca ambii reactanți să fie prezenți în concentrații relativ, scăzute.

Aceste condiții au fost realizate la cercetarea interacțiunii $(CH_3)_3CCl$ cu cantități mici de apă în mediu de acid formic, a cărui putere de ionizare ridicată favorizează decurgerea reacției după mecanismul unimolecular [9]. În aceste condiții s-a putut arăta că viteza reacției nu depinde de concentrația apei, deci că hidroliza este o reacție unimoleculară. Dimpotrivă, viteza reacției de hidroliză a bromurii de *n*-butil în condiții identice creștea liniar cu concentrația apei, ceea ce confirmă caracterul bimolecular al acestei reacții.

Cercetarea ulterioară a hidrolizei halogenurilor de alchil cu cantități mici de apă în mediu de acid formic a arătat că pentru diferiți radicali alchil viteza de reacție variază în ordinea

$$CH_3{<}\quad C_2H_5{<}\quad CH(CH_3)_2{<}\quad C(CH_3)_3$$

*) La fel ca în cazul inversiei zaharozei $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$.

După cum se vede, aceasta este tocmai ordinea în care variază vitezele, care era de așteptat în cazul reacțiilor ce decurg după mecanismul SN1 (viteza de ionizare crește cu proprietățile donoare de electroni ale radicalilor alchil).

Din experiențele referitoare la hidroliza halogenurilor de alchil în mediu de acid formic rezultă deci că decurgerea preferențială a reacției după mecanismul SN2 sau SN1 depinde și de mediul în care se produce reacția de substituție. În condiții favorabile hidroliza tuturor halogenurilor de alchil poate decurge după mecanismul SN1.

Dovezile cinetice în sprijinul mecanismului molecular al hidrolizei, expuse mai sus, se referă la cazul cînd ambii reactanți sînt prezenți în cantități mici, controlabile. Există însă și dovezi cinetice pentru existența mecanismului SN1 și în cazul cînd unul dintre reactanți este dizolvantul și cînd deci el este prezent în exces mare [10].

Hidroliza halogenurilor de alchil după mecanismul SN1 poate fi reprezentată prin următoarele ecuații

$$R{-}X \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} R^+ + X^- \xrightarrow[(3)]{HOH} R{-}OH + H^+ + X^-$$

Primul stadiu al reacției (care se poate măsura) este reversibil și dacă viteza reacției (2) este apreciabilă în comparație cu viteza reacției (3), acumularea ionilor de halogen pe măsură ce decurge procesul face ca reacția(2) să devină din ce în ce mai importantă; în consecință viteza măsurabilă (care reprezintă viteza de creștere a concentrației ionilor de halogen) trebuie să scadă.

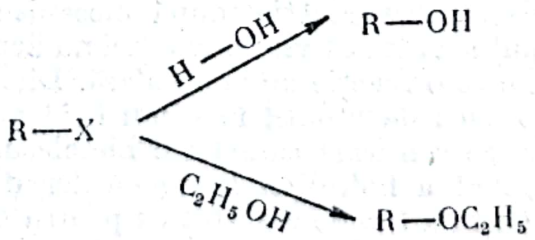
În cazul reacțiilor ce au loc după mecanismul bimolecular nu se va observa nici o scădere a vitezei; aceste reacții decurg (în prezența unui exces de apă) cu o viteză constantă de ordinul I.

Mai mult decît atît, adăugarea aceluiași X^-, care există în R-X, trebuie să micșoreze viteza reacției ce decurge după mecanismul unimolecular, dar să nu influențeze viteza reacției ce decurge după mecanismul bimolecular.

Toate aceste ipoteze teoretice au fost confirmate experimental [10].

Caracterul unimolecular al reacțiilor de solvoliză a halogenurilor de *terț.*-butil și a altor cîtorva derivați halogenați a fost confirmat prin compararea vitezelor de reacție și a raportului între produșii de reacție, obținuți în anumite condiții.

Dacă halogenura de alchil suferă în soluție alcoolică apoasă hidroliză și, simultan, alcooliză după mecanismul bimolecular



produșii de reacție (alcoolul și eterul) se formează în cursul unui proces decurgînd într-un singur stadiu, a cărui viteză este cea măsurată experimental. Prin urmare raportul între produșii de reacție poate fi dinainte calculat, pe baza vitezei de reacție determinată experimental (11].

Pe de altă parte, dacă halogenura de alchil suferă în soluție alcoolică apoasă hidroliză și alcooliză simultană după mecanismul unimolecular

$$R{-}X \xrightarrow{\text{încet}} R^+ + X^-$$

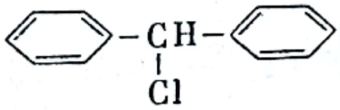
$$R^+ \xrightarrow[(\text{repede})]{H{-}OH} R{-}OH$$

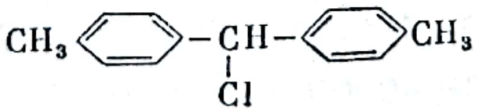
$$R^+ \xrightarrow[(\text{repede})]{C_2H_5OH} R{-}OC_2H_5$$

viteza măsurată va fi viteza procesului de ionizare (etapa cea mai lentă). Soarta ulterioară a cationului R^+ nu are nici o influență asupra vitezei măsurate. Deoarece produșii de reacție nu se formează ca urmare a primei etape lente a reacției, ci în a doua etapă, rapidă, nu trebuie să existe nici o legătură directă între viteza reacției și raportul între produșii formați.

Experiența arată [12] că pentru halogenurile de *terț.*-butil (pentru care mecanismul unimolecular al reacțiilor de solvoliză a fost dovedit mai sus pe diferite căi) nu există nici o legătură între raportul produșilor formați și viteza de reacție, așa cum este de așteptat pentru substanțele ce reacționează după mecanismul SN1.

Experiențe analoge, referitoare la interacțiunea halogenurilor de alchil cu azida de sodiu în mediu apos (cînd decurg simultan două reacții: cu apa și cu ionul de azidă) au dus de asemenea la rezultatele așteptate, arătînd că în cazul următorilor derivați halogenați nu există nici o corespondență între viteza de reacție și raportul între alcoolul și alchilazida formată

$(CH_3)_3CBr$,  și



În sfîrșit, dacă reacțiile de tipul cercetat mai sus se efectuează cu halogenuri de alchil avînd grupe alchil identice, dar halogeni diferiți, atunci în condițiile decurgerii reacției după mecanismul SN1 este de așteptat ca în fiecare caz raportul între produșii de reacție să fie același. Astfel, clorura și bromura de alchil corespunzătoare trebuie să dea în reacție cu soluția apoasă

de azidă de sodiu amestecuri identice de alcool și alchilazidă, deoarece în ambele cazuri aceste substanțe se formează din același cation

a) $R—Cl \longrightarrow R^+ + Cl^-$ a) $R—Br \longrightarrow R^+ + Br^-$

b) $R^+ \xrightarrow{HOH} R—OH + H^+$; $R^+ \xrightarrow{N_3^-} R—N_3$ b) $R^+ \xrightarrow{HOH} R—OH + H^+$; $R^+ \xrightarrow{N_3^-} R—N_3$

În cazul reacțiilor decurgînd după mecanismul bimolecular nu există motive să ne așteptăm la o asemenea identitate.

Cercetările experimentale au arătat că la efectuarea reacției difenilclormetanului și difenilbrommetanului (pentru care mecanismul unimolecular a fost dovedit pe alte căi) în acetonă apoasă se formează un amestec identic de benzhidrol și benzhidrilazidă [10].

Materialul expus mai sus nu lasă nici un dubiu asupra existenței a două mecanisme distincte de substituție nucleofilă la atomul de carbon saturat.

Problema inversiei Walden. Înlocuirea unei grupe legate de un atom de carbon asimetric al unui compus optic activ duce de multe ori la formarea unui compus racemic. Așa de exemplu, acidul bromhidric reacționează cu acidul (—)mandelic, dînd acidul bromfenilacetic inactiv. Este clar că în acest proces de racemizare 50% din compus suferă o inversie a configurației.

În 1896, cercetînd acizii succinici substituiți cu halogen, Walden [13] a observat reacția în care inversia configurației se producea în proporție mai mare de 50%, iar cîteodată în proporție de 100%. Acest fenomen, denumit „inversie Walden", a fost studiat foarte amănunțit.

Primul exemplu, descoperit de Walden, reprezintă următorul ciclu de transformări

$$(-)\,HOOC-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH \xrightarrow{AgOH} (-)\,HOOC-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$$

(Cl ↑ PCl_5; OH ↓ PCl_5)

$$(+)\,HOOC-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH \xleftarrow{AgOH} (+)\,HOOC-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$$

O reacție analogă a fost descoperită de E. Fischer [14]

$$(+)\,CH_3-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow{NOBr} (-)\,CH_3-\underset{Br}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

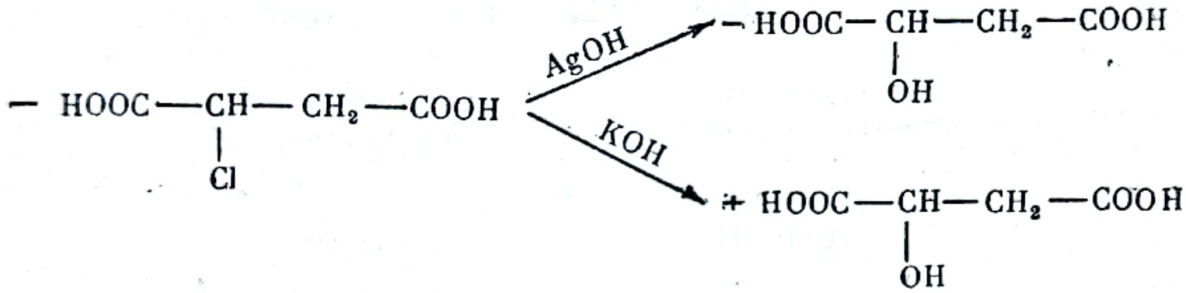
(NH_3 ↑ ; NH_3 ↓)

$$(+)\,CH_3-\underset{Br}{\underset{|}{CH}}-COOH \xleftarrow{NOBr} (-)\,CH_3-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

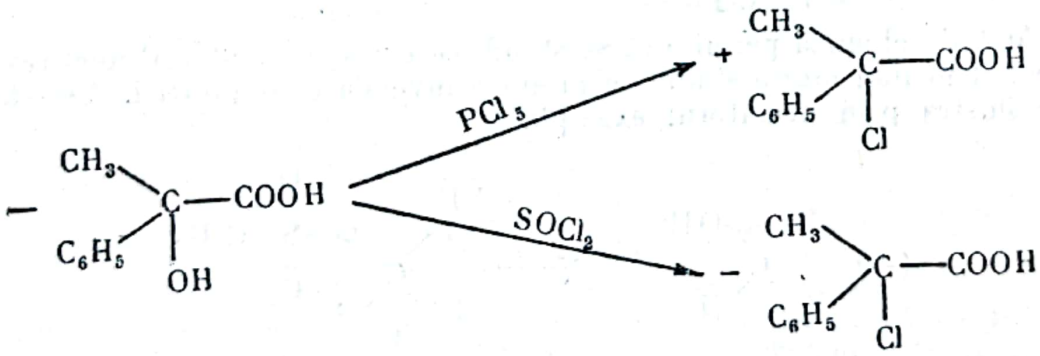
La trecerea de la acidul (—) clorsuccinic la acidul (+) clorsuccinic, într-unul din stadii (acțiunea AgOH sau PCl_5) trebuie să se producă inversia configurației, iar la realizarea întregului ciclu inversia trebuie să se producă de două ori; evident că același lucru se referă și la al doilea exemplu.

Nu se poate considera însă că inversia configurației se produce în acel stadiu care duce la schimbarea semnului de rotație (adică în stadiul acid (—) malic→acid (+) clorsuccinic), deoarece compușii cu configurație asemănătoare nu trebuie să aibă în mod obligatoriu același semn de rotație. Astfel, acidul lactic rotește planul luminii polarizate la stînga iar esterul lui etilic, avînd aceeași configurație, îl rotește la dreapta. De aceea inversia configurației nu poate fi constatată după simpla modificare a semnului rotației în timpul reacției, ci numai după obținerea antipodului optic al aceluiași compus.

Aceeași reacție de substituție poate duce la formarea unuia sau a celuilalt dintre antipozi, în funcție de natura celui de-al doilea reactant și de condițiile de reacție. Aceasta se observă de exemplu la tratarea acidului (—) clorsuccinic cu hidroxid de argint sau cu hidroxid de potasiu [15]



În unele reacții pentaclorura de fosfor și clorura de tionil d au produși cu semn de rotație opus, de exemplu [16]



S-a constatat că și mediul are influență asupra naturii substanțelor formate. Așa de exemplu, la interacțiunea amoniacului cu acidul α - clorfenilacetic optic activ se formează, în funcție de mediu, aminoacidul cu același semn de rotație sau cu semn opus [17].

Multă vreme inversia Walden s-a considerat un fenomen misterios, care nu putea fi explicat în mod satisfăcător, cu tot numărul mare de cercetări efectuate în acest domeniu (există peste 20 de teorii asupra inversiei Walden).

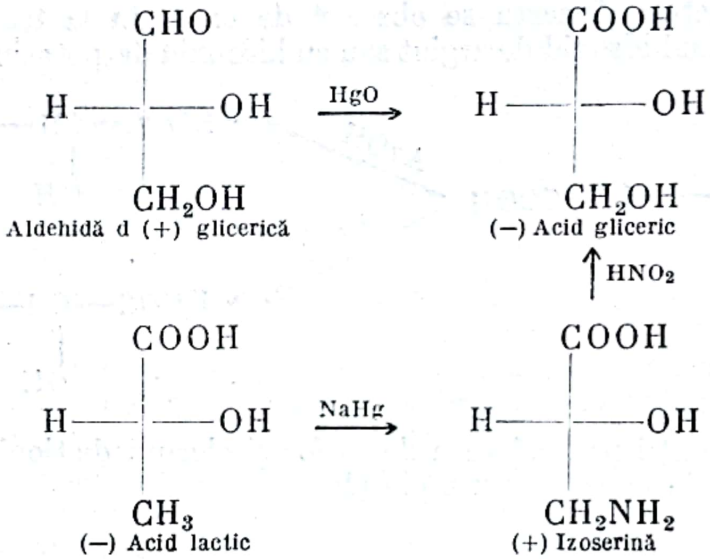
Dificultățile principiale în studiul și explicarea inversiei Walden erau următoarele :

a) lipsa unei metode sigure pentru stabilirea relației între semnul rotației și configurație și în legătură cu aceasta, dificultatea de a stabili în care anume stadiu se produce inversia ;

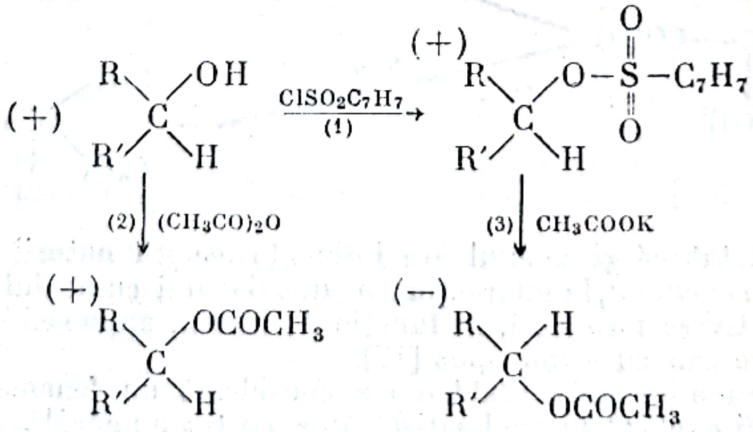
b) recunoașterea mecanismului substituției la atomul de carbon saturat.

Progresele cele mai mari în stabilirea configurației substanțelor au fost realizate prin aplicarea metodei chimice [18]. La stabilirea configurației unei substanțe cu ajutorul acestei metode, ea trebuie transformată într-un compus cu configurație cunoscută, folosindu-se operații care să nu atingă atomul de carbon asimetric.

Așa, de exemplu, configurația acidului lactic levogir poate fi stabilită pe baza următoarelor reacții, care leagă (+) izoserina de aldehida d (+) glicerică și de acidul (—) lactic



Metoda chimică permite să se stabilească în care stadiu al unei reacții, decurgînd în mai multe stadii, se produce inversia configurației. Aceasta se poate ilustra prin următorul exemplu



Se poate presupune cu destulă certitudine, că din toate reacțiile de substituție numai reacția (3) decurge cu ruperea uneia dintre legăturile atomu-

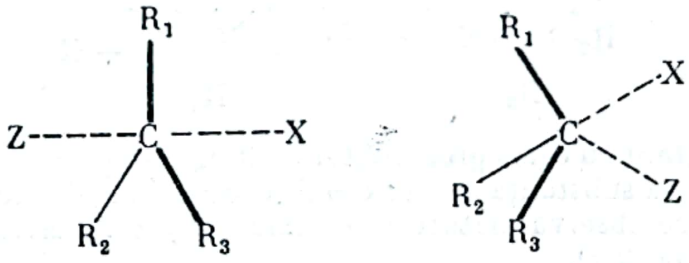
lui de carbon asimetric și prin urmare, inversia configurației este posibilă numai în acest stadiu.

Deoarece acetatul obținut în reacția (2) în care nu se atinge atomul de carbon asimetric are același semn de rotație ca și alcoolul, în timp ce acetatul obținut în reacția (3) are semn opus se poate trage concluzia că inversia se produce în stadiul al 3-lea și că, deci, alcoolul și acetatul care au același semn de rotație au configurație stereochimică asemănătoare. În cazul cînd substanța cercetată poate fi transformată într-un compus cu configurație cunoscută, sau cînd acest lucru nu se poate face fără a atinge atomul de carbon asimetric, se pot aplica metode fizice [19].

Prin urmare în prezent, chimiștii dispun de metode suficient de sigure pentru stabilirea configurației stereochimice a substanțelor și determinarea stadiului unei reacții complexe în care se produce inversia Walden.

Cercetarea ulterioară a acestui fenomen — explicarea și prevederea lui — ar fi fost însă imposibilă fără stabilirea mecanismului substituției nucleofile la atomul de carbon saturat. De aceea, progresele cele mai mari în explicarea inversiei Walden au fost realizate prin cercetarea acestei probleme în lumina celor două mecanisme după care au loc reacțiile de substituție în seria alifatică (SN2 și SN1).

Cercetarea teoretică arată că substituția bimoleculară (SN2) trebuie să fie însoțită întotdeauna de inversia configurației, deoarece starea de tranziție (I), care duce la inversie, trebuie să aibă energie mult mai mică decît starea de tranziție (II), a cărei formare ar fi de așteptat la păstrarea configurației (în acest caz ar trebui învinsă energia destul de mare de respingere a electronilor „legăturilor" C—X și C—Z)



(I) (II)

Faptul că reacția bimoleculară decurge prin intermediul stării de tranziție I a fost dovedit în mod convingător [20] cu ajutorul metodei izotopilor radioactivi, folosindu-se ca exemplu reacția de schimb între halogenurile de alchil și ionii de halogen.

Se știe că halogenurile de alchil optic active, în care halogenul este legat de singurul atom de carbon asimetric din moleculă, se pot racemiza sub acțiunea soluțiilor apoase de halogenuri de metale alcaline, conținînd același halogen. Din acest fapt se poate trage concluzia că, dacă racemizarea este determinată de înlocuirea atomului de halogen din halogenura de alchil cu un ion de halogen, *atunci cel puțin* unele procese elementare de substituție sînt însoțite de inversie.

La utilizarea halogenurilor metalice cu halogen radioactiv s-au putut trage concluzii mai precise; s-a stabilit viteza de substituție care s-a comparat cu viteza pierderii activității optice.

S-au studiat următoarele reacții

$$I^- + CH_3-(CH_2)_5-CHI-CH_3 \rightarrow CH_3-(CH_2)_5-CH\overset{*}{I}-CH_3 + I^-$$

$$Br^- + C_6H_5-CHBr-CH_3 \rightarrow C_6H_5-CH\overset{*}{Br}-CH_3 + Br^-$$

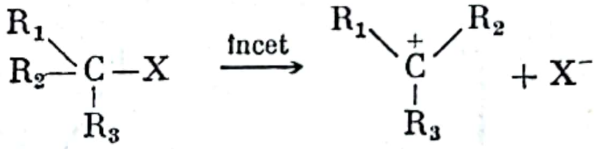
$$\overset{*}{Br}^- + HOOC-CHBr-CH_3 \rightarrow HOOC-CH\overset{*}{Br}-CH_3 + Br^-$$

S-a stabilit că toate aceste reacții reprezintă, din punct de vedere cinetic, reacții de ordinul II și că deci ele decurg după mecanismul SN2. Vitezele tuturor acestor reacții sînt riguros egale cu viteza de pierdere a activității optice de către derivații halogenați inițiali. Acest fapt arată că *fiecare* proces elementar al substituției bimoleculare este însoțit de inversia configurației și decurge deci prin intermediul stării de tranziție (I).

Pe baza unui vast material experimental, care a confirmat prevederile teoretice, a fost formulată următoarea regulă generală:

Substituția după mecanismul SN2 se produce întotdeauna cu inversia configurației stereochimice. La rîndul său, inversia Walden totală poate fi considerată ca un indiciu pentru substituția bimoleculară.

În cazul mecanismului molecular se observă un tablou mult mai complex. Deoarece ionul de carboniu ce se formează în etapa lentă are structură plană putînd fi din această cauză atacat



de al doilea reactant cu egală probabilitate atît dintr-o parte, cît și din cealaltă, este de așteptat că substanța se va racemiza total. În realitate însă, în majoritatea cazurilor se observă alături de racemizare și o inversie parțială a configurației (tabela 2.1).

Explicația acestui fenomen constă în următoarele: durata de viață a cationului alchil, ce se formează la ionizarea halogenurii de alchil ca particulă cinetică independentă, este determinată de structura acestui cation și de concentrația reactantului. Dacă datorită particularităților lui structurale acest cation este nestabil, el se supune instantaneu atacului celui de-al doilea reactant; deoarece halogenul nu are timp să se depărteze prea mult de cation el manifestă într-o anumită măsură un „efect de ecranare", împiedicînd atacul celui de-al doilea reactant din acea parte, în care halogenul a fost legat de cationul alchil. De aceea, cel de-al doilea reactant atacă cationul alchil mai cu seamă din partea opusă celeia în care a fost legat halogenul. În acest caz este de așteptat ca alături de racemic să se formeze și o cantitate apreciabilă de substanță optică activă cu configurație inversată. Dacă însă cationul alchil este stabil, el există un timp suficient de lung pentru ca anionul de halogen să se poată îndepărta la o distanță relativ mare. În acest caz anionul de halogen

nu va mai manifesta un „efect de ecranare" apreciabil și ca urmare este de așteptat formarea unui compus racemic, alături de o cantitate mică de substanță optic activă cu configurație inversată.

La ionizarea a doi derivați halogenați (primul stadiu al mecanismului SN1) și anume a 2-halogenooctanului și a α - halogenoetilbenzenului

$$CH_3-(CH_2)_5-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}H-CH_3 \qquad \text{și} \qquad C_6H_5-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}H-CH_3$$

al doilea compus trebuie să dea un cation mai stabil *) și prin urmare, la hidroliza α-halogenoetilbenzenului optic activ este de așteptat că se va forma un procent mai mare de compus racemic și un procent mai mic de compus optic activ cu configurație inversată, decît la hidroliza 2-halogenooctanului optic activ.

Într-adevăr, la hidroliza 2-cloretilbenzenului optic activ după mecanismul SN1 se formează, în funcție de condițiile de reacție 83—98% racemic și 2—17% compus optic activ cu configurație inversată [21]; în același timp, hidroliza 2-bromoctanului după mecanismul SN1 duce la 66% racemic și 34% compus cu configurație inversată [22].

Influența concentrației reactantului asupra raportului între compușii racemici și cei cu configurație inversată rezultă clar din următoarele raționamente.

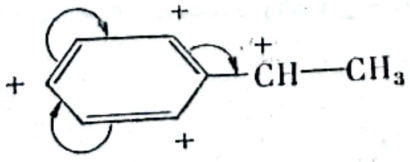
Dacă concentrația reactantului este mică, în majoritatea cazurilor cationii alchil au timp să adopte configurație plană și să se îndepărteze de halogenul de care au fost legați anterior; dacă abia după aceea ei vor fi atacați de particulele celui de-al doilea reactant (cu egală probabilitate dintr-o parte sau din cealaltă), se va forma de preferință produsul racemic. Dacă dimpotrivă, concentrația reactantului este mare, crește probabilitatea atacului ionilor de halogen asupra cationilor alchil formați, care sînt încă „ecranați". În acest caz este de așteptat creșterea procentului de compus optic activ cu configurație inversată.

La hidroliza α-cloretilbenzenului s-au obținut următoarele date :

	inversie, %	racemizare, %
în acetonă apoasă 80 %	2	98
în acetonă apoasă 60 %	5	95
în apă pură	17	83

Prin urmare, în conformitate cu teoria, creșterea concentrației reactantului duce la creșterea procentului de compus cu configurație inversată și la scăderea procentului de racemic.

*) Cationul $C_6H_5-\overset{+}{C}H-CH_3$ este mai stabil decît cationul $CH_3(CH_2)_5-\overset{+}{C}H-CH_3$, deoarece spre deosebire de acesta din urmă el nu are o sarcină pozitivă întreagă localizată la un singur atom de carbon



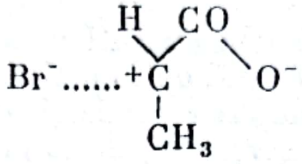
Din această cauză el are o energie mai mică și deci o reactivitate mai redusă (stabilitate mai mare).

În tabela 2. 1 sînt date rezultatele experiențelor referitoare la hidroliza și alcooliza unei serii de halogenuri de alchil în diferite condiții.

Se întîmpină dificultăți mari la explicarea păstrării configurației (de exemplu la hidroliza și alcooliza ionului de brompropionat).

Pentru explicarea absenței inversiei s-a propus următoarea ipoteză [23].

În primul stadiu al substituției moleculare se formează un ion cu structură betainică

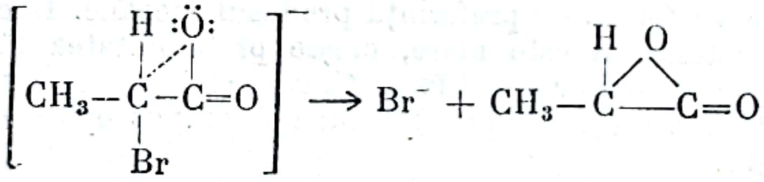


Prezența unei grupe purtînd o sarcină de semn contrar stabilizează cationul, iar considerațiile mecanic-cuantice pledează în favoarea faptului că în acest caz se păstrează configurația piramidală a cationului.

În timpul ionizării ionul carboxil încărcat negativ trebuie să fie orientat în direcție opusă celei în care se îndepărtează anionul. În consecință el apără oarecum cationul din partea dinspre care ar trebui să intre noul substituent și acesta nu poate intra decît în locul părăsit de vechiul substituent.

Rezultatul trebuie să fie păstrarea totală sau parțială a configurației, în funcție de faptul dacă ionul cu structură betainică a avut sau nu timp să adopte în întregime configurația lui caracteristică, înainte de intrarea noului substituent.

O altă explicație se bazează pe ipoteza formării unei α-lactone [24]



Indiferent de faptul dacă în acest caz se produce substituție nucleofilă internă, sau dacă reacția este o consecință a acțiunii dizolvantului, configurația la atomul de carbon din poziția α ar trebui să fie inversată.

Păstrarea configurației s-ar putea explica prin aceea că în al doilea stadiu α-lactona extrem de nestabilă se hidrolizează repede, această reacție fiind de asemenea însoțită de inversie

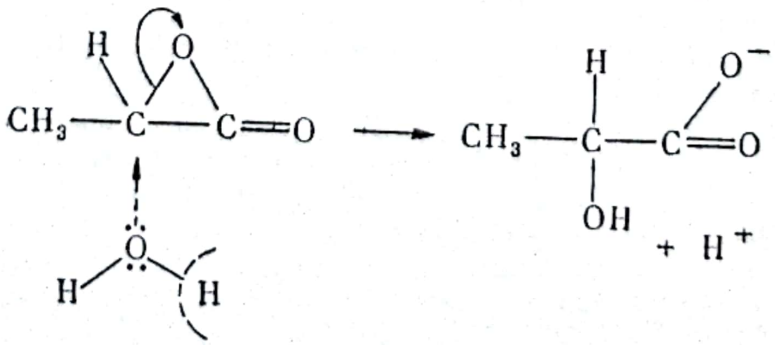


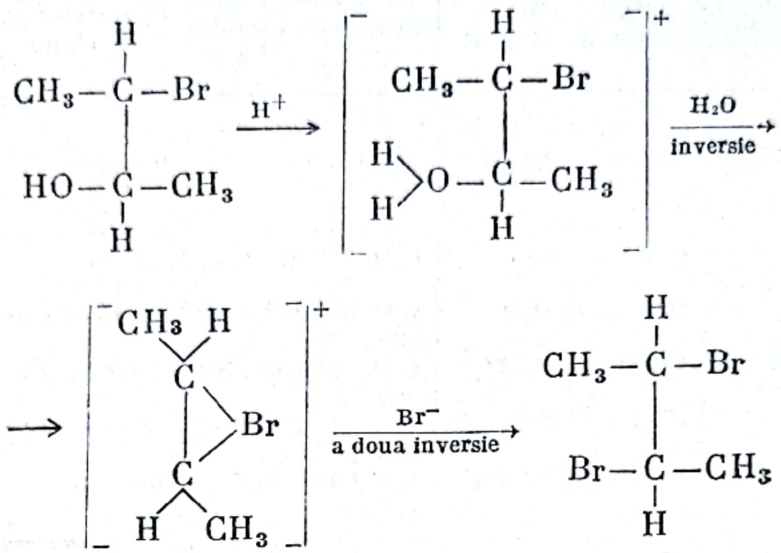
Tabela 2.1

Relația între activitatea optică și mecanismul substituției

Derivatul halogenat	Grupa introdusă	Reactantul	Dizolvantul	Mecanismul	Rezultatul stereochimic	Puritatea optică a prod. de reacție, %
$CH_3-(CH_2)_5-\underset{H_3C}{\overset{}{}}CHCl$	OC_2H_5	$OC_2H_5^-$	C_2H_5OH	SN2	inversie	~100
$CH_3-(CH_2)_5-\underset{H_3C}{\overset{}{}}CHBr$	OH	OH^-	C_2H_5OH de 60%	SN2	inversie	~100
	OH	H_2O	C_2H_5OH de 60%	SN1	racemizare+inversie	66
	OC_2H_5	$OC_2H_5^-$	C_2H_5OH de 60 %	SN2	inversie	~100
	OC_2H_5	HOC_2H_5	C_2H_5OH de 60 %	SN1	racemizare+inversie	74
	OC_2H_5	$OC_2H_5^-$	C_2H_5OH anhidru	SN2	inversie	~100
$C_6H_5-\underset{H_3C}{\overset{}{}}CHCl$	OH	H_2O	H_2O	SN1	racemizare+inversie	17
	OH	H_2O	sol. acetonă—apă 60 %	SN1	racemizare+inversie	5
	OH	H_2O	sol. acetonă-apa 80%	SN1	racemizare+inversie	2
	OCH_3	$^-OCH_3$	CH_3OH	SN2	inversie	mare
	OCH_3	$HOCH_3$	CH_3OH	SN1	racemizare+inversie	redusă
	OC_2H_5	$^-OC_2H_5$	C_2H_5OH	SN2	inversie	mare
	OC_2H_5	HOC_2H_5	C_2H_5OH	SN1	inversie+racemizare	redusă
$C_6H_5-\underset{H_3C}{\overset{}{}}CHBr$	OH	H_2O	H_2O	SN1	racemizare+inversie	redusă
$HOOC-\underset{H_3C}{\overset{}{}}CHBr$	OH	H_2O H_2SO_4	H_2O	SN2	inversie	~100
$CH_3OOC-\underset{H_3C}{\overset{}{}}CHBr$	OCH_3	$^-OCH_3$	CH_3OH	SN2	inversie	~100
	OCH_3	$HOCH_3$	CH_3OH	SN2	inversie	~100
$^-OOC-\underset{H_3C}{\overset{}{}}CHBr$	OH	OH^-	H_2O	SN2	inversie	~100
	OH	H_2O,OH^-	H_2O	SN1	păstrare	~100
	OCH_3	$^-OCH_3$	CH_3OH	SN2	inversie	~100
	OCH_3	$HOCH_3$	CH_3OH	SN1	păstrare	~100

Scanned with OKEN Scanner

Un mecanism analog [25] (dar cu formarea unui inel de „bromoniu") a fost propus pentru reacția 3-brom-2-butanolului cu HBr, care are loc cu păstrarea configurației



Acest caz este mai complicat, deoarece procesul de substituție decurge cu participarea a două centre de asimetrie.

Pentru reacțiile care au loc cu păstrarea configurației mai rămîne de rezolvat următoarea problemă : substituția la atomul de carbon asimetric se produce în două stadii, implicînd fiecare în parte inversia configurației, sau ea este un proces continuu, în care substituentul de la atomul de carbon vecin ecranează tot timpul partea opusă celei din care pleacă substituentul vechi, apărînd-o astfel de pătrunderea substituentului nou.

Pînă în prezent nu există material experimental suficient de convingător pentru rezolvarea acestei probleme.

Pentru reacțiile ce au loc după mecanismul SN1 se poate formula următoarea regulă generală :

Substituția după mecanismul SN1, care decurge cu forma ei intermediară a unui carbocation are loc cu racemizare, însoțită de obicei de inversia configurației. Dacă molecula conține o grupă care fixează configurația, ca de exemplu ionul carboxil substituit în poziția α, reacția decurge în special cu păstrarea configurației.

După cum se vede din cele expuse mai sus, teoria substituției nucleofile explică cu succes inversia Walden; acest fenomen a pierdut mult din caracterul său misterios și a ocupat locul ce-i revine logic în rîndul altor procese chimice. Alegînd radicali hidrocarbonați corespunzători, schimbînd reactantul și dizolvantul, cercetătorul poate să dirijeze astăzi inversia Walden.

Unele detalii ale acestui fenomen rămîn totuși neclare în lumina concepțiilor despre mecanismele reacțiilor de substituție nucleofilă la atomul de carbon saturat, SN1 și SN2. Este de presupus că datele noi asupra mecanis-

mului reacțiilor de substituție nucleofilă (v. p. 125) vor contribui la lămurirea și interpretarea stereochimiei acestor reacții.

În toate reacțiile cercetate mai sus era vorba de înlocuirea unui atom de halogen cu alte grupe. Rezultatele reacțiilor în care se produce înlocuirea hidroxilului cu halogen sînt date în tabela 2.2 [26].

Materialul experimental, referitor la interacțiunea alcoolilor cu clorurile de fosfor și cu clorura de tionil (tabela 2.2) permite formularea următoarelor reguli empirice privind rezultatele stereochimice ale acestor reacții:

1. Sub acțiunea tri- sau pentaclorurii de fosfor alcoolii se transformă în produși cu configurație inversată.

2. Acțiunea clorurii de tionil asupra alcoolilor este de asemenea însoțită de inversia configurației, cu excepția acelor cazuri cînd de atomul de carbon asimetric, la care se produce substituția, este legat un radical fenil; în acest caz reacția decurge cu păstrarea configurației [27]. Această particularitate a alcoolilor substituiți în poziția α prin grupe fenil nu se mai manifestă, dacă reacția cu clorură de tionil se efectuează în prezența piridinei [28].

Tabela 2.2

Mersul steric al substituției OH prin Cl*)

	PCl_3	PCl_3 + piridină	$POCl_3$	$POCl_3$ + piridină	PCl_5	PCl_5 + piridină	$SOCl_2$	$SOCl_2$ + piridină	HCl
2-Octanol	0	—	0	—	0	0	0	0	0
Alcool α-feniletilic.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Acid lactic și esteri ..	—	—	—	—	0	0	0	0	—
Acid hidroxisuccinic și esteri	—	—	—	—	0	—	0	—	—
Acid mandelic și esteri	—	—	0	0	0	—	C	0	—
Acid α-hidroxi-α-fenilpropionic și esteri ..	—	—	—	—	0	—	C	—	—
Acid α-hidroxi-β-fenilpropionic și esteri	—	—	—	—	0	—	0	—	—
Acid β-hidroxi-β-fenilpropionic și esteri	0	0	—	—	0	—	C	0	0

*) În tabelă se indică numai efectul steric dominant; O-inversia configurației; C-păstrarea configurației; — reacția nu s-a studiat.

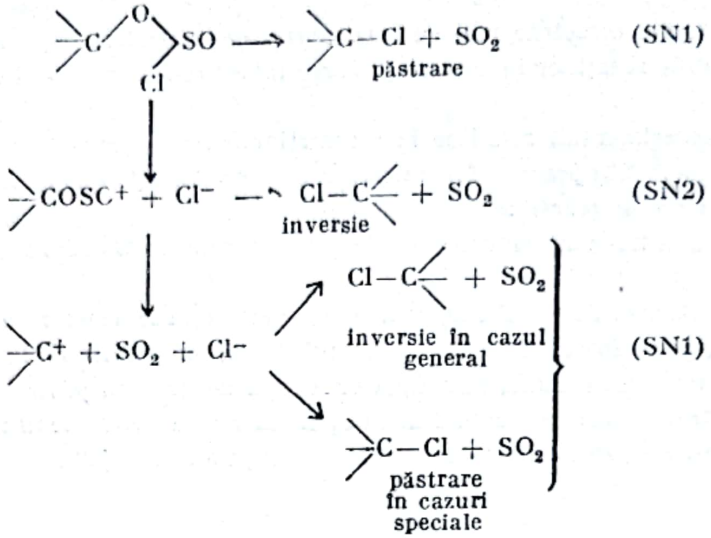
Se presupune că primul stadiu al reacțiilor de acest tip constă în formarea esterilor $ROPCl_2$, $ROPOCl_2$, ROSOCl.

Esterii formați se pot ioniza (cu îndepărtarea anionului de halogen), sau pot suferi o transpoziție intramoleculară SN1. După ionizarea halogenului se poate produce fie substituția cu halogen după tipul SN2, ducînd la inversie, fie substituția după tipul SN1, care în cazul general duce de asemenea la inversia configurației (dacă există grupe, care fixează configurația, aceasta se păstrează).

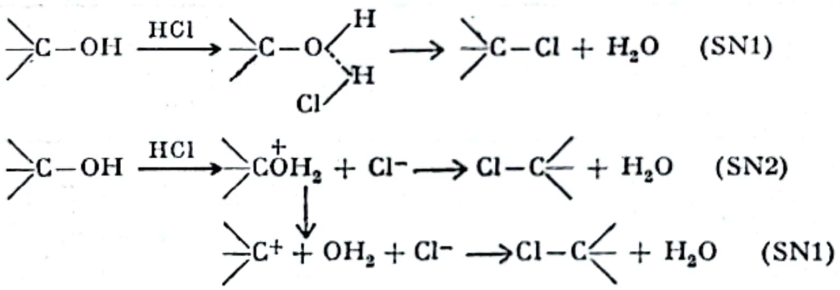
La transpoziția intramoleculară (SN1) se produce ruperea heterolitică a legăturii C—O, dar fără formare de ioni liberi; halogenul ocupă locul oxigenului și ca urmare configurația se păstrează.

Scanned with OKEN Scanner

Transformările esterilor expuse mai sus se pot reprezenta pentru cazul interacțiunii alcoolilor cu clorura de tionil prin următoarea schemă



O ipoteză analogă a fost propusă și pentru acțiunea hidracizilor asupra alcoolilor



Pînă în prezent nu se cunosc însă cazuri de păstrare a configurației la interacțiunea alcoolilor cu acidul clorhidric după mecanismul SN1.

S-a emis ipoteza că complecșii alcoolilor cu acidul clorhidric și halogenurile esterilor acizilor fosforic și fosforos trebuie să aibă o tendință mai mare de a pierde ionul de halogen și o tendință mai mică de rupere heterolitică a legăturii C—O cu transpoziție intramoleculară, decît esterii clorurii de tionil.

Piridina și alte amine terțiare trebuie să ușureze îndepărtarea anionilor de halogen, datorită formării de complecși (condiții favorabile pentru reacțiile SN1 și SN2), iar prezența grupelor donoare de electroni, de exemplu fenilul trebuie să ușureze ruperea heterolitică a legăturii C — O

și deci și transpoziția intramoleculară (SN1).

Analizînd mecanismele reacțiilor de substituție a hidroxilului prin halogen trebuie să remarcăm că ele sînt în mare măsură ipotetice și mult mai puțin bine fundamentate experimental decît mecanismele de substituție a halogenilor în halogenurile de alchil, SN2 și SN1.

DATE NOI ASUPRA MECANISMULUI SUBSTITUȚIEI NUCLEOFILE

Materialul experimental referitor la reacțiile de substituție nucleofilă în seria alifatică, cercetat mai sus, se explică foarte satisfăcător prin teoria lui Ingold asupra existenței a două mecanisme, SN2 și SN1.

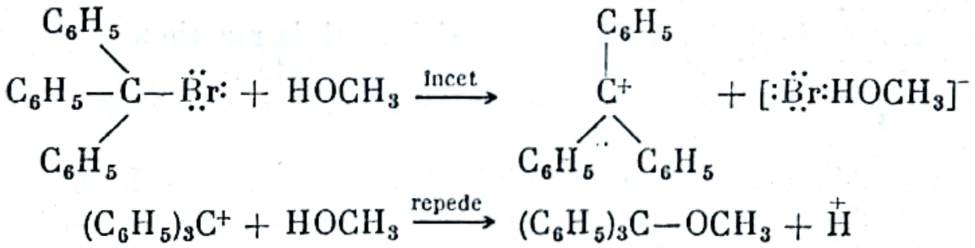
Începînd din anul 1948 a apărut o etapă nouă în studiul mecanismului reacțiilor de substituție nucleofilă. Swain a publicat o serie de lucrări [29]—[36] în care demonstrează că toate reacțiile de substituție nucleofilă au mecanism trimolecular.

A urmat o polemică vie cu Ingold (care nu s-a terminat nici pînă astăzi), datorită căreia s-au lămurit unele aspecte noi ale mecanismului reacțiilor de substituție nucleofilă.

Astăzi din această discuție se poate trage în primul rînd concluzia că concepțiile simple ale lui Ingold asupra mecanismelor SN2 și SN1 în forma lor inițială nu mai pot explica în mod satisfăcător noul material experimental.

Punctul de vedere al lui Swain poate fi ilustrat, luînd ca exemplu reacția trifenilbrommetanului cu alcoolul metilic.

Swain a studiat [29] reacția de alcooliză a trifenilbrommetanului care are loc, după Ingold, după mecanismul SN1



Reacția s-a efectuat într-un dizolvant inert, iar alcoolul metilic s-a luat în cantități echimoleculare.

În cercetările precedente s-a utilizat aproape întotdeauna un exces mare de reactant hidroxilic, care servea în același timp și ca dizolvant, și de aceea ordinul cinetic al reacției nu s-a putut stabili (concentrația reactantului nu varia sensibil în cursul reacției).

S-au emis însă ipoteze, bazate pe studiul reacțiilor în dizolvanți micști, conform cărora în etapa determinată de viteză participă mai mult decît o moleculă de dizolvant. Unii cercetători considerau că pot forma legături de hidrogen cu atomul de halogen una pînă la trei molecule de dizolvant hidroxilic, iar alții susțineau că la reacție pot lua parte dimerii sau trimerii reactanților hidroxilici. Nu există însă nici un fel de fapte experimentale, care să denote că în etapa determinantă de viteză se produce atacul reactantului asupra atomului de carbon.

Swain consideră că el a obținut asemenea date experimentale. El afirmă că etapa de ionizare, care determină viteza reacției, se realizează printr-un mecanism trimolecular. Ionizarea este rezultatul atacului simultan al dizolvantului asupra atomului de carbon și de hidrogen. În etapa determinantă de viteză numai o singură moleculă conținînd grupa hidroxil formează o legătură cu carbonul prin solvatare; în același mod, numai o singură moleculă

conținînd grupa hidroxil se leagă cu halogenul (prin intermediul legăturii de hidrogen). Ca urmare, are loc un mecanism trimolecular; din punct de vedere cinetic procesul este o reacție de ordinul III.

Aceste concluzii s-au tras pe baza următorului material experimental:

Cantități echimoleculare de alcool metilic și trifenilclormetan sau trifenilbrommetan reacționează în benzen uscat în prezența piridinei (pentru legarea acidului clorhidric), dînd eter metil-trifenilmetilic.

În limita erorilor experimentale reacția cu metanolul este o reacție de ordinul III.

Dacă în locul metanolului se ia fenol, se formează eterul fenilic, dar cu o viteză de 50 de ori mai mică. Reacția este, ca și în cazul precedent, de ordinul III, cu toate că dependența de concentrația piridinei arată că circa jumătate din fenol este legat sub formă de complex cu piridina.

Dacă reacția ar avea loc după mecanismul de ionizare (SN1), ar fi de așteptat ca în cazul fenolului viteza să fie mai mare, deoarece se știe că fenolul formează legături de hidrogen mai puternice cu halogenul, decît metanolul*).

Reacția lentă a fenolului se poate explica prin ipoteza că pentru decurgerea reacției este necesară solvatarea atomului de carbon, proces în care datorită dimensiunilor sale mai mari fenolul este mult mai puțin eficace, decît metanolul.

Cînd sînt de față atît metanolul cît și fenolul, la reacție participă numai metanolul, atît timp cît el mai există în amestecul de reacție.

Viteza procesului este însă de multe ori mai mare, decît în absența fenolului.

Faza rapidă a reacției se termină atunci cînd trifenilclormetanul sau trifenilbrommetanul se consumă în cantitate echivalentă cu cantitatea de CH_3OH existent în amestec. Mai departe reacția decurge foarte încet, numai cu fenol.

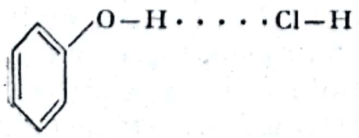
Creșterea vitezei de reacție a trifenilclormetanului respectiv trifenilbrommetanului cu metanolul la adăugarea fenolului (substanță care ca atare reacționează încet cu trifenilhalogenometanii) se explică prin ipoteza că în aceste reacții este necesară și solvatarea halogenului.

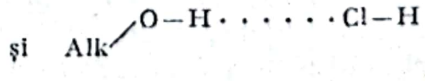
Fenolul este un reactant excelent pentru solvatarea halogenului, dar nu este potrivit pentru solvatarea carbonului, și deoarece este necesară atît solvatarea carbonului, cît și a halogenului, el reacționează foarte încet.

Metanolul este un reactant moderat pentru halogen și excelent pentru carbon; după Swain acesta este motivul pentru care reacția decurge relativ repede, dacă se ia numai metanol.

---

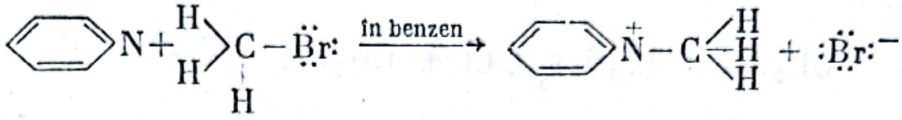
*) Aceasta rezultă, de exemplu, din faptul că constanta de disociere a HCl în fenol este mai mare decît în alcooli; legăturile de hidrogen mai puternice, ce se formează în cazul fenolilor slăbesc legătura Cl — H, ceea ce constituie motivul unei disocieri mai ușoare





În cazul cînd sînt prezenți ambii reactanți (metanolul și fenolul), fiecare îndeplinește funcția pentru care este mai apt și în consecință viteza reacției crește considerabil.

Studiind apoi interacțiunea bromurii de metil cu piridina, adică o reacție ce decurge după mecanismul SN2



Swain ajunge la concluzia că și aceasta este un proces trimolecular (v. schema de la p. 129). El a arătat că în soluție benzenică această reacție se accelerează de cîteva ori la adăugarea a 0,05 M *p*-nitrofenol sau $HgBr_2$, care sînt mai eficace pentru solvatarea bromului decît benzenul, folosit ca dizolvant.

După datele lui Swain, din punct de vedere cinetic reacția este de ordinul III. De aici rezultă că alături de atacul atomului de carbon din CH_3Br se produce și atacul halogenului.

În primele lucrări Swain a tras concluzii generale foarte cuprinzătoare, care constau în următoarele :

Swain consideră, că solvatarea grupei ce se substituie este necesară în toate reacțiile de substituție nucleofilă la atomul de carbon saturat. Cea mai eficace este solvatarea care duce repede la formarea unei legături covalente (coordinative), de exemplu cu $HgBr_2$. Mai puțin eficace este solvatarea datorită legăturilor ionice (de exemplu legăturilor de hidrogen) ca de pildă în cazul fenolilor. Dacă nici această formă de solvatare nu este posibilă, atunci moleculele dizolvantului, capabile să se polarizeze, chiar moleculele de benzen, pot realiza o solvatare prin polarizare*) a grupei ce se substituie. Swain consideră că pînă și reacția cu piridina în soluție benzenică pură trebuie să fie trimoleculară, cu toate că din punct de vedere cinetic, datorită excesului mare de dizolvant, ea este o reacție de ordinul II.

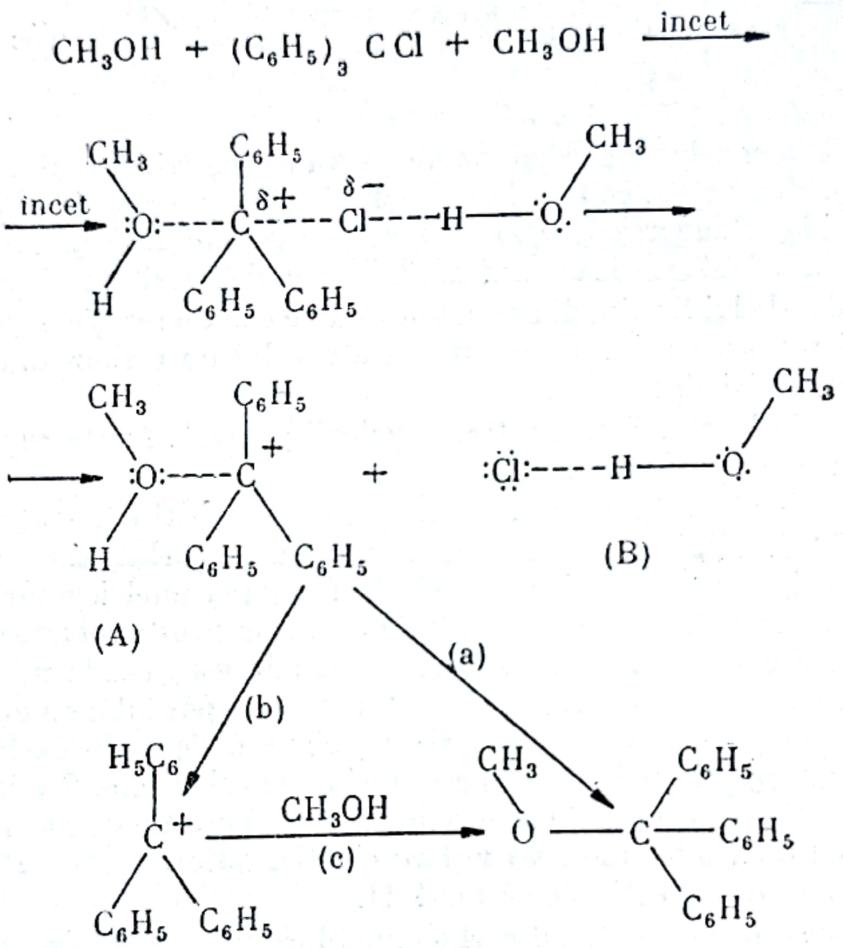
În ceea ce privește atacul carbonului, după părerea lui Swain acest atac constă inițial mai cu seamă în formarea unei legături dipol-dipol cu molecula dizolvantului (solvatare). Solvatarea atomului de carbon se produce foarte repede; ea este determinată de timpul necesar pentru apropierea suficientă a celor două molecule. Această solvatare ușurează ruperea legăturii covalente vechi. Molecula care solvatează atomul de carbon poate forma ulterior o legătură covalentă, dar această trecere de la legătura ionică la cea covalentă este în cazul carbonului un proces lent. Se observă o diferență foarte mare în cazul CH_3Br și $(C_6H_5)_3CBr$.

În cazul CH_3Br se formează foarte repede o a patra legătură covalentă și carbocationul nu există practic de loc.

*) Pe distanțe mici forțele de polarizare sînt foarte mari (pînă la 7 kcal/mol).

În al doilea caz legătura ionică cu cationul trifenilmetil se poate rupe și acest cation poate adiționa o altă moleculă (nu aceea care a efectuat solvatarea atomului de carbon).

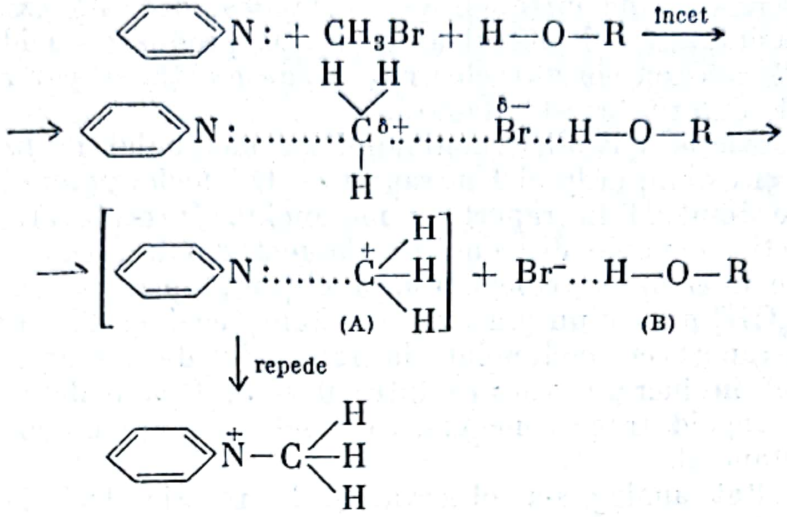
În consecință după Swain alcooliza trifenilclormetanului cu alcool metilic în benzen uscat decurge după schema



Etapa cea mai lentă a reacției este un proces trimolecular; legătura ion-dipol în cationul solvatat (A) se poate transforma în legătură covalentă (stadiul *a*) sau datorită stabilității relative a cationului trifenilmetil ea se poate rupe (stadiul *b*). În acest din urmă caz, cationul plan trifenilmetil astfel format poate reacționa cu alcoolul metilic cu egală probabilitate atît dintr-o parte, cît și din cealaltă. Swain denumește un asemenea mecanism de substituție „*mecanism prin ioni de carboniu*“ (spre deosebire de SN1).

După Swain reacțiile de substituție nucleofilă a halogenurilor de alchil de tipul halogenurilor de metil se deosebesc de cazul cercetat mai sus numai prin natura cationului solvatat (A). Așa, de exemplu, reacția bromurii de

metil cu piridina în prezența compușilor hidroxilici decurge după următoarea schemă



Datorită stabilității reduse a cationului metil, ionul de carboniu (A) nu există de fapt în stare liberă și se transformă instantaneu în cationul de metilpiridiniu.

Swain denumește un asemenea mecanism de substituție „*mecanism de substituție directă*“ (spre deosebire de SN2).

Swain a căutat să fundamenteze concepțiile lui asupra mecanismului trimolecular al reacțiilor de substituție nucleofilă la atomul de carbon saturat de asemenea și prin cercetarea cinetică a reacției trifenilclormetanului cu sărurile cuaternare de amoniu [33].

Hawthorne și Cram [37] au studiat interacțiunea trifenilclormetanului cu alcooli benzilici substituiți, în soluție benzenică, în prezența trimetilaminei (pentru legarea acidului clorhidric degajat)

$$(C_6H_5)_3CCl + HO-CH_2-C_6H_4X \xrightarrow[(CH_3)_3N]{C_6H_6} (C_6H_5)_3C-O-CH_2-C_6H_4X + HCl$$

Autorii considerau că trimetilamina reacționează foarte încet cu trifenilclormetanul și că din această cauză acest proces se poate neglija.

Cu toate că autorii au observat unele contradicții între datele cinetice obținute de ei și concepțiile lui Swain asupra mecanismului trimolecular, ei au interpretat rezultatele în lumina acestor concepții.

Ingold și colaboratorii au publicat în 1957 o serie de lucrări [38] —[43], în care se expun rezultatele cercetărilor efectuate cu scopul de a controla lucrările lui Swain.

În primul rînd Ingold a arătat că condițiile folosite de Swain la cercetarea reacției de metanoliză a trifenilclormetanului nu au fost bine alese. De aici a rezultat o serie de greșeli. Pentru legarea acidului clorhidric Swain a utilizat piridina, considerînd că viteza reacției piridinei cu trifenilclormetanul este neglijabilă. Ingold a dovedit că în realitate trifenilclormetanul reacționează repede cu aminele terțiare și în special cu piridina. Reacția este reversibilă, dar viteza ei este de 8 ori mai mare decît viteza de metanoliză. Sărurile

trifenilclormetanului cu aminele terțiare R_3N. $(C_6H_5)_3$ CCl reacționează cu alcoolul mai încet decît trifenilclormetanul liber.

Studiul reacției de metanoliză se complică, datorită existenței a doi factori: reversibilitatea și efectul autocalitatic produs de acidul clorhidric. Măsurînd însă constantele vitezelor inițiale de reacție se pot evita în mare măsură erorile datorite acestor factori.

Pentru reacția trifenilclormetanului cu metanolul în benzen, Ingold a stabilit, ca și Swain, ordinul I în raport cu trifeniclormetanul. Nu s-a confirmat însă ordinul II în raport cu metanolul. Într-adevăr, constanta de viteză a reacției depinde de concentrația metanolului. Dar această relație nu se supune unei anumite legi. Curba obținută pentru relația $\log K_1 = f \log [CH_3OH]$ nu are un gradient constant, egal cu 2. Ordinul aparent de reacție în raport cu metanolul, în intervalul de concentrații ale reactanților folosit în lucrare, variază între 0 și 3, fără o delimitare precisă.

De aici Ingold trage concluzia că reacția nu are un ordin definit în raport cu metanolul.

Un rezultat analog s-a observat și în reacția trifenilclormetanului cu etanolul [44].

Care este deci cauza care determină existența unei relații între constanta vitezei de reacție și concentrația metanolului? După Ingold alcoolul metilic joacă nu numai rolul de reactant nucleofil, participînd direct la reacție, dar are și un efect de accelerare a acesteia, datorită creșterii polarității mediului odată cu creșterea concentrației CH_3OH. Cu alte cuvinte, după Ingold viteza procesului crește la adăugarea de molecule polare, datorită stabilizării electrostatice a stării de tranziție, care este mai polară decît compușii inițiali. Moleculele polare influențează starea de tranziție de la diferite distanțe, așa încît acțiunea lor globală nu poate fi descrisă decît prin mărimi statistice. Ingold definește acest tip de efect cinetic ca efect macroscopic de „cosolvatare".

După cum s-a arătat mai sus, Swain a constatat un puternic efect de accelerare a reacției de metanoliză a trifenilclormetanului în benzen la adăugarea fenolului.

Ingold a arătat că acest efect de accelerare este produs nu numai de fenol, ci și de alte substanțe polare. Influența moleculelor polare nu este determinată de participarea lor la reacție, deoarece se constată un efect de accelerare nu numai în cazul metanolului și fenolului, care reacționează cu trifenilclormetanul, ci și în cazul unor substanțe ca nitrometanul și nitrobenzenul, care sînt inerte față de trifenilclormetan.

Mai departe Ingold a arătat că reacția nu are un anumit ordin cinetic în raport cu fenolul, după cum nu-l are nici în raport cu alte substanțe polare, care accelerează reacția.

Toate rezultatele experimentale obținute de Ingold la studiul metanolizei trifenilclormetanului în benzen au fost confirmate la cercetarea reacției trifenilclormetanului cu alcooli benzilici, studiată anterior de Hawthorne și Cram [57]. Și în acest caz s-a constatat că trifenilclormetanul reacționează mult mai repede cu trietilamina decît cu alcoolul benzilic. Deoarece sarea ce se formează, $(C_2H_5)_3$ N. $(C_6H_5)_3$ CCl este mai puțin eficace în reacția de alcooliză, decît trifenilclormetanul liber, adăugarea aminei terțiare determină și în acest caz scăderea vitezei reacției cu alcoolul.

Scanned with OKEN Scanner

La fel ca în cazul metanolizei reacția este de ordinul I în raport cu trifenilclormetanul, dar nu are un anumit ordin în raport cu cel de-al doilea component — alcoolul benzilic (în intervalul de concentrații folosit ordinul reacției în raport cu alcoolul benzilic variază între 1 și 2,5).

În cadrul discuției între Ingold și Swain au apărut o serie de fapte experimentale care arată că schema inițială simplă a lui Ingold, referitoare la mecanismul SN1, nu este decît o primă aproximație; în realitate reacțiile de acest tip sînt mai complicate.

Din aceste fapte experimentale fac parte, de exemplu, următoarele:

Alcooliza trifenilclormetanului cu metanol are loc cu viteză mai mare decît alcooliza cu alcool benzilic în condiții identice. Dacă ambele reacții ar decurge după mecanismul SN1 (în interpretarea inițială simplă), ar fi de așteptat ca vitezele să fie egale, deoarece stadiul (A), ionizarea trifenilclormetanului, cu formarea ionului de carboniu, care determină viteza globală a procesului, este comun pentru ambele reacții

$$\text{I a)}\quad R{-}Cl \xrightarrow{\text{încet}} R^+ + Cl^-$$

$$\text{b)}\quad R^+ + CH_3OH \xrightarrow{\text{repede}} R{-}OCH_3 + H^+$$

$$\text{II a)}\quad R{-}Cl \xrightarrow{\text{încet}} R^+ + Cl^-$$

$$\text{b)}\quad R^+ + C_6H_5{-}CH_2OH \xrightarrow{\text{repede}} R{-}OCH_2C_6H_5 + H^+$$

Stadiul al doilea (b), în care ionul de carboniu reacționează cu molecula de alcool metilic sau benzilic, este rapid și nu trebuie să influențeze cinetica procesului.

Al doilea fapt experimental, care nu concordă cu schema simplă SN1, constă în aceea că ionul de perclorat catalizează puternic alcooliza trifenilclormetanului, dar nu accelerează de loc reacția trifenilclormetanului cu anionul de clor ($\overset{*}{Cl}^-$) și de azidă.

Ținînd seama de noile date experimentale Ingold propune următoarea schemă, de exemplu pentru alcooliza după mecanismul SN1

$$R{-}Cl \xrightarrow[\text{încet}]{(a)} R^+\,Cl^- \xrightarrow[\text{repede}]{(b)} (R^+\,Cl^-)(HOR') \xrightarrow{\text{repede}} \begin{cases} \xrightarrow{i} R{-}Cl \\ \xrightarrow{j} ROR' \end{cases}$$

Din schemă se vede că molecula de alcool participă la starea de tranziție, dar intră în aceasta în stadiul rapid al reacției. Randamentul în eterul ROR' este determinat de raportul $j/i+j$, care diferă de la un alcool la altul.

La concentrații scăzute de alcool se poate considera cu oarecare aproximație că viteza de alcooliză nu depinde de concentrația alcoolului. La concentrații mari începe să se manifeste efectul catalitic al alcoolului, ca substanță polară.

În consecință, *prima completare fundamentală a lui Ingold la mecanismul SN1 constă în aceea că molecula de reactant nucleofil intră în complexul activat.*

Dar această completare nu explică, de pildă acțiunea catalitică selectivă a ionului perclorat, despre care s-a vorbit mai sus.

Ingold face o a doua completare; el ajunge la concluzia că *nu numai stadiul de ionizare determină cinetica reacției. Trebuie să mai existe un al doilea stadiu, care influențează de asemenea cinetica globală a procesului.* În caz contrar influența catalitică a ionului de perclorat ar trebui să fie identică, atît în cazul alcoolizei trifenilclormetanului, cît și în cazul reacției cu $\overset{*}{Cl}^-$ și N_3^-, deoarece conform mecanismului simplu SN1, pentru toate aceste reacții se presupune una și aceeași etapă lentă comună: ionizarea, cu formarea cationului trifenilmetil.

Cercetînd schimbul izotopic al trifenilclormetanului cu clorura unei sări cuaternare de amoniu, Ingold presupune că stadiul (d), în care se formează produsul final RCl este într-o oarecare măsură reversibil

$$R{-}Cl \xrightarrow{(a)} R^+Cl^- \xrightarrow{(b)} (R^+Cl^-)(R_4'\overset{+}{N}\overset{*}{Cl}^-) \begin{matrix} \xrightarrow{(d)} R\overset{*}{Cl} \\ \xrightarrow{(c)} RCl \end{matrix}$$

ceea ce explică printre altele faptul că raportul d/c+d este de obicei ceva mai mic de 1/2. Două substanțe $R\overset{*}{Cl}$ și RCl au proprietăți chimice identice. De aceea, în cazul cînd există o astfel de reversibilitate, alături de complexul intermediar $(R^+Cl^-)(R_4\overset{+}{N}\overset{*}{Cl}^-)$ trebuie să existe și un cuadrupol stereoizomer $(R^+\overset{*}{Cl}^-)(R_4\overset{+}{N}Cl^-)$. Între acești doi cuadrupoli există o tranziție, de exemplu prin intermediul complexului de tip $Cl...R...\overset{*}{Cl}$.

Ingold consideră că *tocmai această izomerizare cuadrupolară constituie a două etapă lentă a reacției, decurgînd după mecanismul SN1.*

Ingold atribuie stării de tranziție, care apare la regruparea cuadrupolului, structuri diferite. Astfel, în cazul schimbului izotopic de anioni el consideră că starea de tranziție este formată din carbocation și tripolul $Cl^-\ R_4'\overset{+}{N}\ \overset{*}{Cl}^-$

$$\left\{ \begin{matrix} R^+ \\ Cl^-\ R_4'\overset{+}{N}\overset{*}{Cl}^- \end{matrix} \right\}$$

În cazul alcoolizei starea de tranziție este un complex format din carbocation și cealaltă parte a moleculei, legată de molecula de alcool printr-o legătură de hidrogen

$$R^+\{Cl...\ H{-}O{-}R'\}$$

Schema generală a schimbului izotopic de anioni și a alcoolizei, decurgînd după mecanismul SN1, poate fi reprezentată astăzi, după Ingold, în modul următor

$$R{-}Cl \underset{\text{repede}}{\overset{\text{(a) încet}}{\rightleftharpoons}} R^+Cl^- \underset{\text{repede}}{\overset{\text{(b)}}{\rightleftharpoons}} \left\{ \begin{matrix} R^+ & Cl^- \\ R_4'\overset{+}{N} & X^- \end{matrix} \right\} \underset{\text{încet}}{\overset{\text{(c)}}{\rightleftharpoons}} \left\{ \begin{matrix} R^+ & X^- \\ R_4'\overset{+}{N} & Cl^- \end{matrix} \right\} \underset{\text{repede}}{\rightleftharpoons} R^+X^- \underset{\text{încet}}{\overset{\text{repede}}{\rightleftharpoons}} RX$$

$$R{-}Cl \overset{(a)}{\rightleftharpoons} R^+Cl^- \overset{(b)}{\rightleftharpoons} \left\{ \begin{matrix} R^+ & Cl^- \\ HOR' & \end{matrix} \right\} \overset{(c)}{\rightleftharpoons} \left\{ \begin{matrix} R^+ & {}^-OR' \\ H^+ & Cl^- \end{matrix} \right\} \rightleftharpoons R^+\ {}^-OR' \rightleftharpoons ROR'$$

Schema energetică a procesului constă, după Ingold, în următoarele: energia totală a procesului este egală cu energia endotermă a ionizării [stadiul

(a)] minus energia exotermă a asociației dipolare [stadiul (b)] plus energia de activare a izomerizării cuadrupolului [stadiul (*c*)].

Acțiunea catalitică a moleculelor polare constă în aceea, că ele reduc energia primei etape, lente — etapa de ionizare și influențează asociația dipolară și izomerizarea cuadrupolului în sensul micșorării energiei totale de activare.

După cum s-a menționat mai sus, ionul de perclorat catalizează puternic alcooliza trifenilclormetanului, dar nu accelerează reacția de schimb de anioni între trifenilclormetan și anionul de clor (Cl^-) sau de azidă (N_3^-).

Ingold explică aceste fapte în modul următor. Deoarece pentru reacțiile de ambele tipuri prima etapă, lentă (ionizarea) este aceeași, este natural să se presupună că ionul de perclorat participă la a doua etapă lentă a procesului.

În cazul schimbului de anioni, intrarea ionului ClO_4^- în complexul intermediar se produce, probabil, prin înlocuirea ionului de clor. Ca urmare trebuie să apară un cuadrupol, echivalent din punct de vedere energetic (R^+Cl^-) ($R'_4\overset{+}{N}\ ClO_4^-$), din care însă nu se poate forma produsul final de reacție. Ingold consideră că deși formarea unui astfel de cuadrupol (care necesită captarea temporară a carbocationului R^+) trebuie să ducă la o anumită frînare a reacției, în mediu de benzen această frînare este însă atît de mică, încît ea un poate fi decelată experimental.

Influența catalitică a ionului de perclorat asupra alcoolizei este, după Ingold, un proces mult mai complicat.

La atacul ionului de perclorat asupra cuadrupolului (R^+Cl^-)($R'OH$), care conține molecula de alcool, acest ion poate înlocui numai anionul de clor din perechea de ioni R^+Cl^-. Ingold atribuie complexului de tranziție ce se formează structura unui ion tripolar $ClO_4^-R^+\begin{pmatrix}Cl\\H\\OR'\end{pmatrix}$, unde în componenta anionică complexă (Cl. . . H. . .OR') se găsește molecula de acid clorhidric. Această „pierdere" de HCl duce la faptul că din complexul de tranziție tripolar nu se poate forma decît eterul R—O—R' și nu derivatul halogenat R—Cl. De aici rezultă influența catalitică puternică a ionului de perclorat asupra reacției de alcooliză a trifenilclormetanului. Adăugarea ionului de clor inhibă acest efect catalitic, datorită expulzării ionului de perclorat din complex de către anionul de clor, cu formarea cuadrupolului inițial (R^+Cl^-) (HOR'), iar în cazul unui exces de ioni de clor — a cuadrupolului (R^+Cl^-) ($R'_4\overset{+}{N}\ Cl^-$).

După cum s-a menționat mai sus (p. 127) Swain a studiat reacția bromurii de metil cu piridina în benzen (ca exemplu de reacție SN2) și a ajuns la concluzia că și această reacție are loc după mecanismul trimolecular.

Această lucrare a lui Swain a fost repetată de Poker [43], un colaborator al lui Ingold. La fel ca și Swain el a găsit că această reacție este de ordinul II : de ordinul I în raport cu bromura de metil și de ordinul I în raport cu piridina.

S-a constatat că efectul catalitic al adaosului de substanțe polare asupra acestei reacții este mult mai slab decît în cazul reacțiilor cu mecanism SN1 (de exemplu al alcoolizei trifenilclormetanului). Studiind influența adeosului

de metanol, alcool benzilic, fenol și nitrometan, Poker a găsit că relația între viteza de reacție și concentrația substanței adăugate nu este liniară.

Pe această bază el afirmă că concluzia lui Swain asupra caracterului trimolecular al reacției bromurii de metil cu piridina este greșită.

Trebuie menționat că în problema mecanismului SN2 deosebirea fundamentală între concepțiile lui Swain și Ingold constă în următoarele: Swain consideră că în starea de tranziție intră pe lîngă cele două molecule de reactanți încă o a treia moleculă și anume molecula de substanță polară adăugată sau (în absența acesteia) chiar molecula de dizolvant nepolar; prin urmare, reacțiile de acest tip trebuie să aibă un anumit ordin cinetic în raport cu adaosurile.

Ingold consideră însă că moleculele substanțelor adăugate nu participă la starea de tranziție. Efectul lor catalitic se explică prin faptul că dipolii moleculelor adăugate stabilizează starea de tranziție, care este mai polară decît stările inițiale ale moleculelor. Evident că în acest caz nu este de presupus existența unui anumit ordin cinetic în raport cu substanța adăugată.

O serie de confirmări convingătoare asupra existenței mecanismului SN2 au fost obținute de Ingold și colaboratori la cercetarea reacției de substituție a lui Finkelstein ($RX + LiI \rightleftarrows RI + LiX$) din punct de vedere al influenței factorilor sterici, polari și de entropie [45], [46].

Pînă în anul 1948 concepțiile asupra celor două mecanisme de substituție nucleofilă la atomul de carbon saturat erau destul de simple și concordau satisfăcător cu materialul experimental existent.

Datele experimentale noi, obținute în urma cercetării reacțiilor de substituție nucleofilă în mediu de dizolvant inert, nepolar — benzenul — au implicat apariția unor ipoteze noi. Aceasta se referă mai cu seamă la mecanismul SN1, care s-a complicat foarte mult. Mai trebuie avut în vedere că mecanismul SN1 modernizat al lui Ingold, reprezentat prin schemele de la p. 131-132 nu este nicidecum dovedit. Toate problemele fine ale mecanismului reacțiilor de substituție nucleofilă, structura complecșilor activați, mecanismul acțiunii adaosurilor, influența dizolvantului își așteaptă încă rezolvarea.

SUBSTITUȚIA HOMOLITICĂ

Din reacțiile de acest tip fac parte procese importante, ca halogenarea la lumină a hidrocarburilor saturate, sulfoclorurarea, nitrarea hidrocarburilor saturate și unele reacții ale peroxizilor de aril cu cicloolefine, ce conțin o grupă metilen activă, reacțiile radicalilor liberi cu parafinele etc. Toate aceste reacții decurg după schema generală

$$Z\cdot + R\text{—}X \longrightarrow R\text{—}Z + \cdot X$$

sau

$$Y\text{—}Z + R\text{—}X \longrightarrow R\text{—}Z + Y\text{—}X \qquad \Big\} S_R$$

Noțiunea de substituție homolitică este mai largă decît noțiunea de substituție prin radicali liberi și include pe aceasta din urmă. Pentru substituția prin radicali liberi este caracteristică participarea la reacție a radicalilor liberi ca particule cinetice independente. Din cele două exemple de substituție homolitică, date mai sus, primul reprezintă o reacție prin radicali liberi.

Toate reacțiile de substituție prin radicali liberi la atomul de carbon saturat, cunoscute pînă în prezent sînt, probabil, procese înlănțuite. De exemplu, clorurarea metanului la lumină are loc după schema

$$Cl\!:\!Cl \xrightarrow{h\nu} 2\,Cl\cdot$$

$$Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow CH_3\cdot + HCl$$

$$CH_3\cdot + Cl\!:\!Cl \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$

Clorurarea ulterioară a CH_3Cl pînă la CCl_4 decurge de asemenea după un mecanism înlănțuit.

Produșii de recombinare a radicalilor metil (C_2H_6) lipsesc practic cu desăvîrșire, datorită lungimii mari a catenelor (10^5—10^6 unități monomere).

Nitrarea hidrocarburilor saturate și a catenei laterale saturate a hidrocarburilor aromatice cu oxizi de azot sau cu acid azotic diluat la temperatură ridicată decurge după Titov [47], [48] după următorul mecanism

$$R\!:\!H + \cdot NO_2 \longrightarrow R\cdot + HNO_2$$

$$R\cdot + \cdot NO_2 \longrightarrow R{-}NO_2$$

$$HNO_2 + HNO_3 \longrightarrow H_2O + 2\cdot NO_2 \quad \text{etc.}$$

Ca produși secundari se pot forma esterii acidului azotos

$$\cdot NO_2 \rightarrow \cdot O{-}NO$$
$$R\cdot + \cdot O{-}NO \rightarrow R{-}ONO$$

Trebuie remarcat că ușurința cu care se produce substituția prin grupă nitro crește la trecerea de la hidrogenul primar (în grupa $-CH_3$) la cel secundar (în grupa $>CH_2$); cel mai ușor se substituie hidrogenul terțiar (în grupa $\gtrdot CH$).

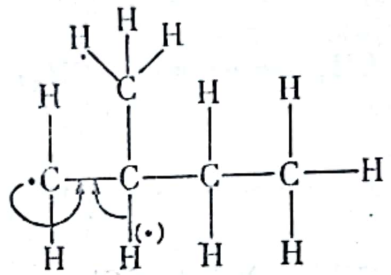
Același tablou se observă, probabil, și în cazul altor reacții de substituție radicalică la atomul de carbon saturat (halogenare, sulfoclorurare, oxidare).

Cauza acestui fenomen poate fi explicată în modul următor. Prima etapă a tuturor acestor reacții constă în extragerea unui atom de hidrogen din hidrocarbură de către reactantul radicalic

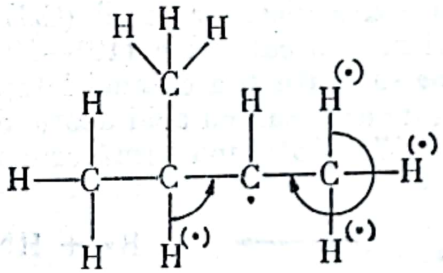
$$A\cdot + H:R \rightarrow AH + \cdot R$$

Evident că sensul în care va decurge această etapă (care anume din atomii de hidrogen va fi extras de către reactantul radicalic) trebuie să depindă în mare măsură de energia radicalului liber ce se formează.

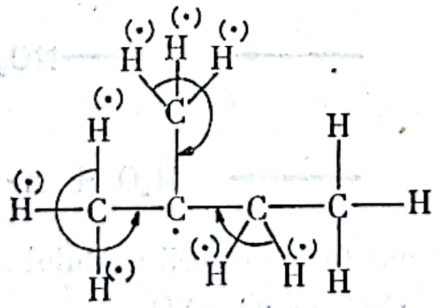
Să cercetăm de exemplu trei radicali liberi, care se pot forma la extragerea unui atom de hidrogen din molecula de izopentan



(I)



(II)



(III)

Deoarece existența unui electron localizat la un atom de carbon implică o energie mare (și duce deci la un radical liber nestabil), din cei trei radicali reprezentați mai sus, energia cea mai mică o va avea acela în care există cele mai mari posibilități de conjugare a electronului impar cu electronii σ ai legăturilor α-C—H (compară cu p. 176). Legăturile C—C sînt mult mai puțin capabile de a se conjuga cu electronul impar, în comparație cu legăturile C—H.

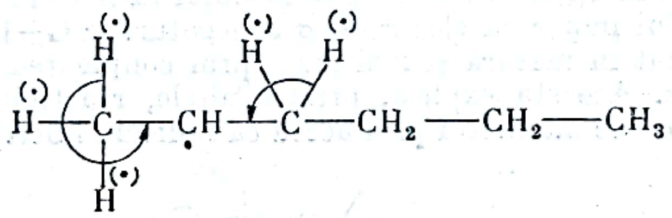
În radicalul I electronul impar este conjugat cu electronii σ ai unei legături α-C—H, în radicalul II el este conjugat cu electronii σ a patru

legături α-C—H, iar în radicalul III — cu electronii σ a opt legături α-C—H. Prin urmare, radicalul III va avea energia cea mai mică, deoarece în acesta electronul impar este mai puțin localizat la un singur atom de carbon; ceilalți opt atomi de hidrogen au de asemenea caracter radicalic (fie el oricît de slab). În legătură cu aceasta, în reacțiile de substituție radicalică a izopentanului, radicalul III se va forma mai ușor decît ceilalți doi. Acesta este motivul pentru care atomul de hidrogen terțiar se substituie mai ușor, în comparație cu cel secundar și primar. Pe baza unui raționament analog este ușor de înțeles, de ce atomul de hidrogen secundar se substituie mai greu decît cel terțiar, dar mai ușor decît cel primar.

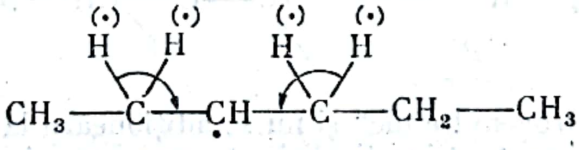
În cazul cînd la reacția de substituție radicalică (de exemplu nitrare) participă o hidrocarbură cu structură normală, avînd cîteva grupe metilen, ca de pildă *n*-hexanul, se poate presupune că substituția se va produce de preferință la al doilea atom de carbon

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{HNO_3} CH_3-\underset{\displaystyle NO_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}H-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$$

Această presupunere decurge din compararea energiilor celor doi radicali ce s-ar putea forma la extragerea unuia din atomii de hidrogen secundari ai hexanului



(I)



(II)

Radicalul I este stabilizat prin conjugarea electronului impar cu cinci legături α-C—H în măsură puțin mai mare decît radicalul II, în care electronul impar este conjugat numai cu patru legături α-C—H. Din această cauză radicalul I trebuie să aibă o energie mai mică și să se formeze mai ușor decît radicalul II.

Pînă de curînd, timp de peste cinci decenii s-a considerat că nitrarea parafinelor normale după Konovalov are loc de preferință, sau în unele cazuri exclusiv, la atomul de carbon din poziția 2. Această concluzie s-a tras atît pe baza lucrărilor lui Konovalov [49], cît și ale altor autori [50].

De curînd [51] — [54] s-a dovedit că această concluzie este greșită și s-a stabilit că la nitrarea parafinelor cu structură normală se formează un amestec de cantități aproximativ egale de tot felul de nitroderivați posibili (cu precizie pînă la 5%).

Scanned with OKEN Scanner

Probabil că spre deosebire de radicalii liberi posibili în cazul izopentanului (I, II și III, p. 136), la parafinele normale energiile radicalilor de tipul I și II se deosebesc foarte puțin și chiar dacă 2-nitroparafina se formează într-o cantitate ceva mai mare, această cantitate nu întrece în nici un caz 5% din cantitatea celorlalți izomeri formați.

Concluzia greșită, care a dăinuit mult timp, asupra formării exclusive a 2-nitroderivaților, s-a datorat unor erori experimentale sistematice. Această concluzie se baza pe următoarele reacții

$$\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{R-CH}}-R' \xrightarrow{O} \underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{RC}}-R' \xrightarrow{NH_2NHCONH_2} \underset{\displaystyle N-NHCONH_2}{\underset{\|}{R-C}}-R'$$

în care se obține întotdeauna semicarbazona metilalchilcetonei, de unde se și trage concluzia că grupa nitro se găsește exclusiv la al doilea atom de carbon.

S-a constatat însă că oxidarea diferiților nitroderivați secundari la cetone are loc cu viteze diferite, și anume 2-nitroparafina se oxidează de cîteva ori mai repede decît ceilalți izomeri. Apoi, dintre toate cetonele formate, reacționează cel mai repede cu semicarbazida (și cu hidroxilamina) tocmai metilalchilcetona și în sfîrșit, semicarbazona metilalchilcetonei are solubilitatea cea mai mică. În consecință, în fiecare stadiu se produce o pierdere a celorlalți izomeri și îmbogățirea amestecului de reacție în substanță, conținînd grupa funcțională în poziția 2.

În exemplele de mai sus stabilizarea radicalului liber se realizează prin conjugarea electronului impar cu electronii σ ai legăturilor C—H. Radicalul liber poate fi stabilizat în măsură și mai mare prin conjugarea electronului impar cu electronii π. Aceasta explică, printre altele, reactivitatea mărită a „poziției alilice", care se manifestă prin aceea că radicalii liberi

$$\begin{array}{l} \diagdown\!\!\diagup C=\overset{|}{C}-CH_2-R \\ \qquad\qquad\quad \nearrow A^{\bullet} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \diagdown\!\!\diagup (\bullet)C=\overset{|}{C}-\overset{(\bullet)}{CH}-R \\ \qquad\qquad\quad \nearrow \end{array} + AH$$

substituie de obicei „hidrogenul alilic" și nu se adiționează la dubla legătură. Deosebit de sensibilă la reactanții radicalici este grupa metilen care se găsește între două duble legături

$$\begin{array}{l} \diagdown\!\!\diagup C=\overset{|}{C}-CH_2-\overset{|}{C}=C\diagdown\!\!\diagup, \\ \qquad\qquad\quad \nearrow A^{\bullet} \end{array}$$

deoarece radicalul ce se formează în primul stadiu este stabilizat prin conjugarea electronului impar cu electronii π ai celor două duble legături

$$-CH = CH-\dot{C}H-CH = CH-$$

Trăsătura caracteristică a reacțiilor ce decurg prin radicali liberi constă în aceea că reactantul radicalic, reacționînd cu molecula saturată, atacă numai unul din *atomii periferici*.

Așa de exemplu, metilul liber și alți radicali hidrocarbonați reacționează în fază gazoasă cu parafinele și cu alte molecule organice saturate prin extragerea hidrogenului situat la periferia moleculei și fără a atinge scheletul de atomi de carbon. Reacția

$$CH_3\cdot + CH_3{-}C_nH_{2n+1} \longrightarrow CH_3{-}CH_3 + \cdot C_nH_{2n+1}$$

decurge mai greu decît reacția

$$CH_3\cdot + C_nH_{2n+2} \longrightarrow CH_4 + \cdot C_nH_{2n+1}$$

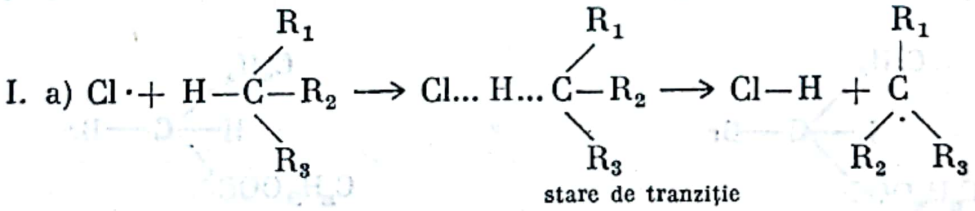
cu toate că energia legăturii C—C (58,6 kcal/mol) este mai mică decît energia legăturii C—H (87,3 kcal/mol).

După cum arată reacțiile în soluție, rolul hotărîtor în determinarea sensului reacțiilor radicalilor liberi reactivi poate reveni factorilor sterici. Pe cînd hidrogenul atomic, care are dimensiuni mici, poate produce ruperea legăturii C—C în reacția cu parafinele, radicalul metil, mai voluminos, nu poate extrage din molecula cu care se ciocnește decît atomii periferici, adică atomii de hidrogen.

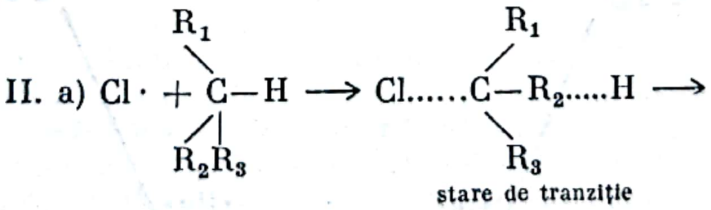
Stereochimia substituției radicalice a fost studiată mult mai puțin decît stereochimia substituției nucleofile.

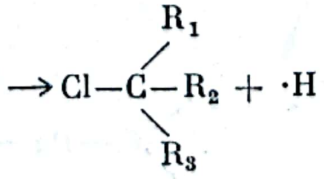
Prima lucrare din acest domeniu a fost efectuată de Brown, Kharash și Chao [55]. Autorii au studiat stereochimia reacției de halogenare prin atomi liberi de halogen, constatînd că se produce racemizare și pe această bază au ajuns la concluzia că reacția de halogenare decurge cu formarea intermediară a radicalilor hidrocarbonați liberi.

Demonstrația lor constă în următoarele



b) $R_1R_2R_3C\cdot + Cl_2 \longrightarrow R_1R_2R_3C{-}Cl + \cdot Cl$



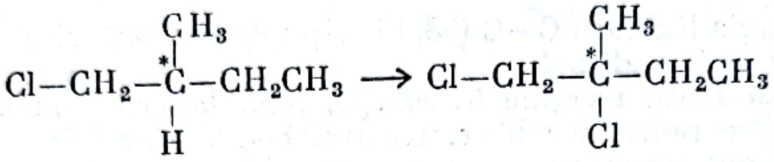


b) $H\cdot + Cl_2 \longrightarrow HCl + \cdot Cl$

Dacă reacția ar decurge după schema I s-ar forma radicalul liber $R_1R_2R_3C\cdot$, care are configurație plană; dacă se pornește de la o hidrocarbură optic activă $R_1R_2R_3CH$, ar trebui să se formeze în acest caz un racemic.

Dacă însă reacția ar decurge după schema a II-a, substituția ar trebui să aibă loc cu inversia configurației și să ducă la obținerea unui produs optic activ.

La clorurarea 1-clor-2-metilbutanului optic activ la 1,2-diclor-2-metilbutan

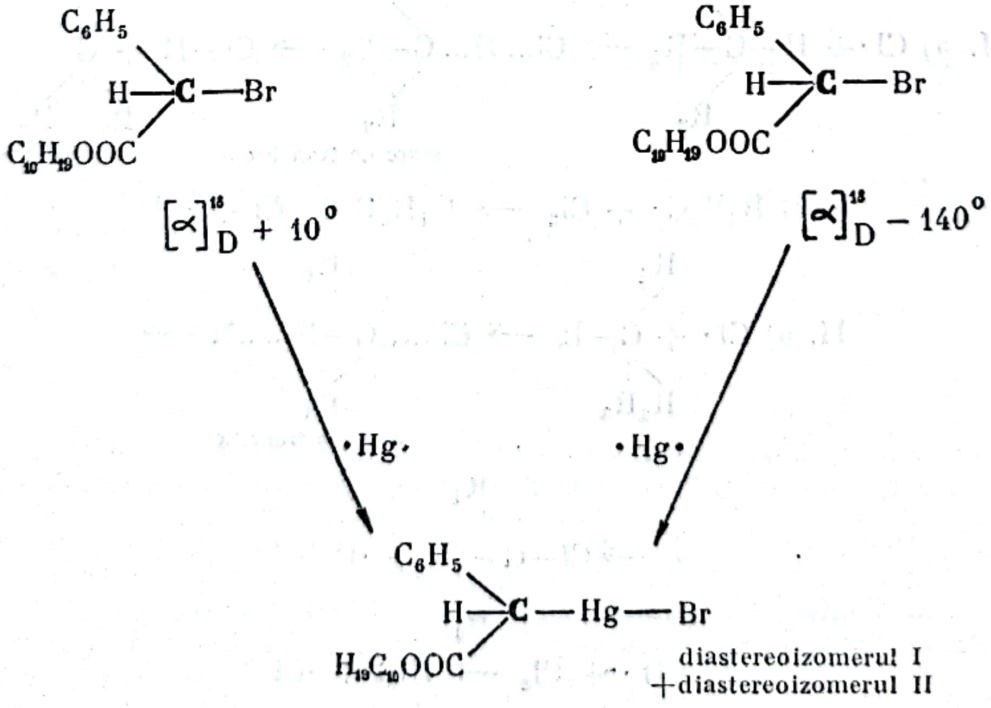


atît fotochimic, cît și cu ajutorul clorurii de sulfuril și al peroxidului de benzoil se formează un produs optic inactiv. Aceasta constituie o dovadă că reacția de halogenare cu halogen atomic are loc după schema I.

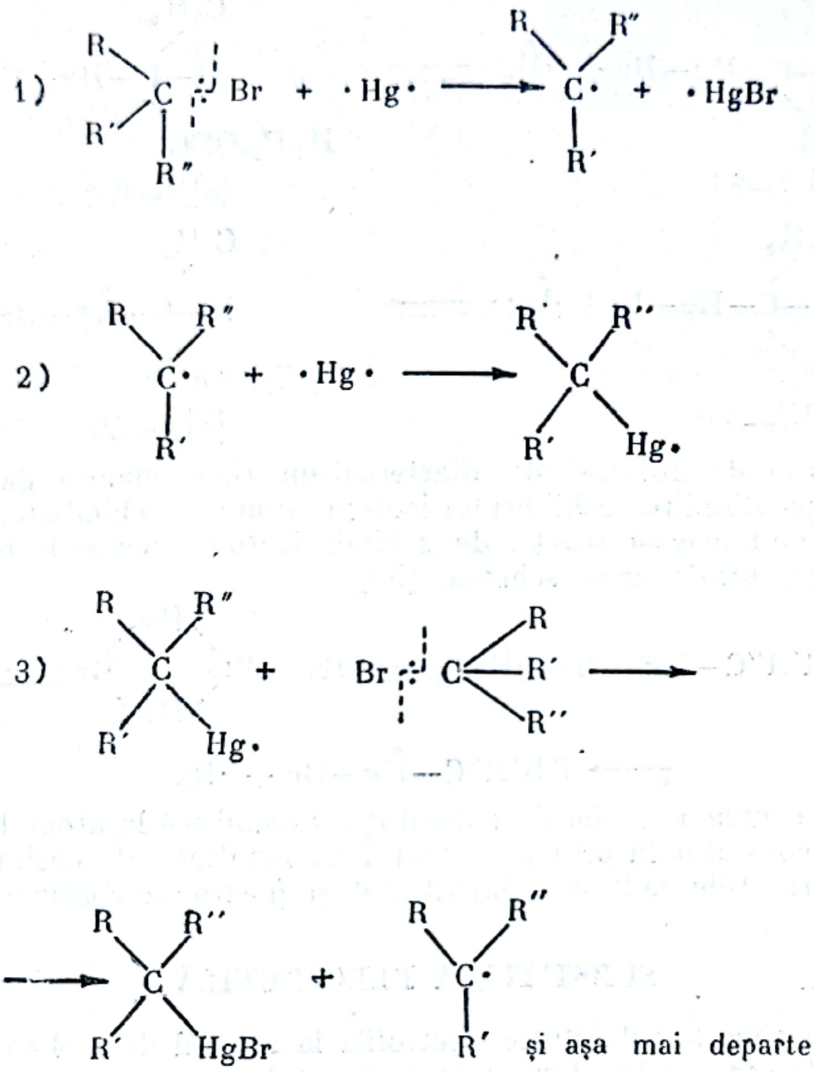
În demonstrația lor autorii se sprijină pe faptul că radicalul liber are configurație plană.

Ca o confirmare a valabilității acestei ipoteze poate servi stereochimia reacțiilor derivaților halogenați cu mercurul metalic.

Astfel, ambii diastereoizomeri ai esterului l-mentilic al acidului α-brom-fenilacetic reacționează cu mercurul metalic la temperatura camerei, dînd același amestec de compuși organomercurici diastereoizomeri [56]



Mecanismul acestei reacții poate fi reprezentat prin următoarea schemă generală



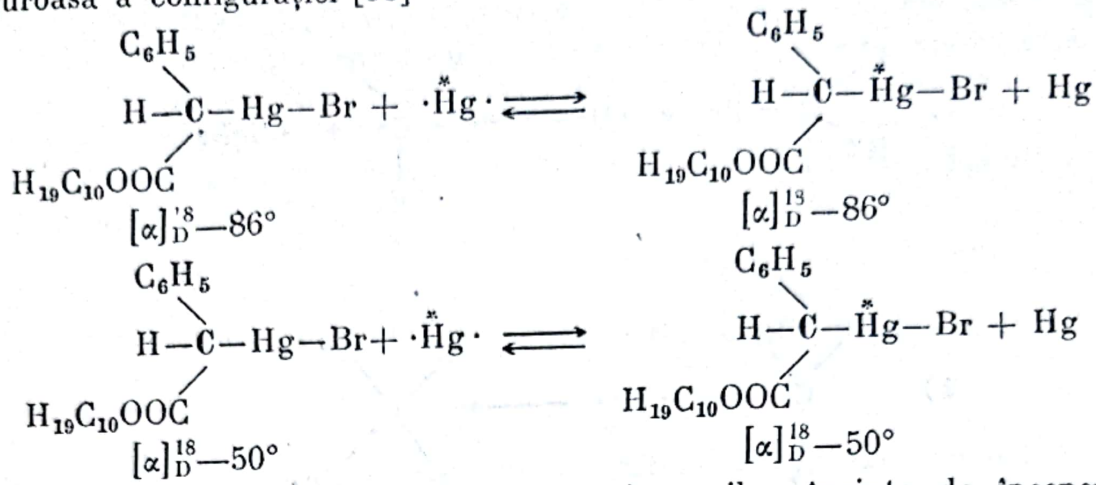
Rezultatul stereochimic al acestei reacții — racemizarea în cazul amelor bromuri diastereoizomere—poate fi explicat numai în ipoteza că radicalii liberi RR′R″C′, ce se formează intermediar în stadiul 1, au configurație plană.

Dacă reacția de substituție homolitică la atomul de carbon saturat are loc fără racemizare, aceasta denotă, în general, că nu se formează radicali liberi ca particule cinetice independente *).

Ca exemplu de asemenea reacție homolitică, dar nu radicalică, se poate cita, probabil, reacția de schimb izotopic între cei doi diastereoizomeri ai esterului l-mentilic al acidului α-brommercurifenilacetic și mercur metalic, marcat cu izotopul Hg^{203}.

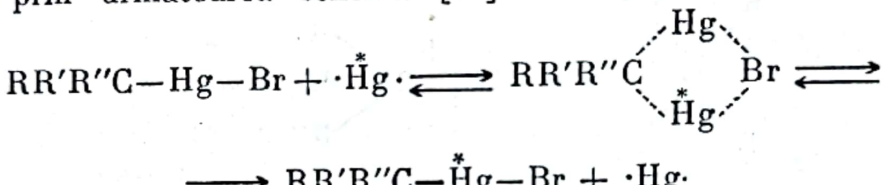
*) Fac excepție unii radicali liberi ai sistemelor biciclice, care își păstrează configurația datorită fixării rigide a valențelor [57].

Această reacție decurge ușor la temperatura camerei, cu păstrarea riguroasă a configurației [58]



Unghiurile de rotație ale diastereoizomerilor înainte de începerea reacției și după stabilirea echilibrului izotopic rămîn neschimbate.

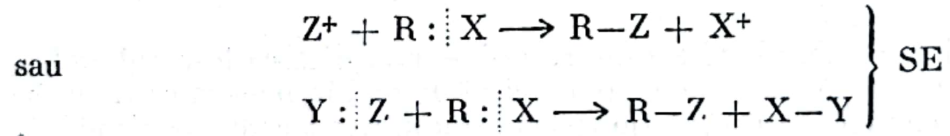
Mecanismul acestei reacții de schimb izotopic poate fi reprezentat, probabil, prin următoarea schemă [59]



Astfel, pentru reacțiile de substituție homolitică la atomul de carbon saturat s-au constatat în prezent numai două rezultate stereochimice: racemizarea (la reacțiile radicalice înlănțuite) și păstrarea configurației.

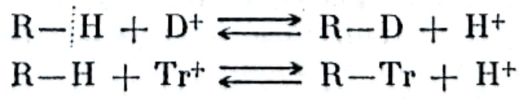
SUBSTITUȚIA ELECTROFILĂ

Din reacțiile de substituție electrofilă la atomul de carbon saturat fac parte reacțiile care au loc după schema generală

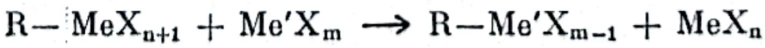


Vom prezenta cîteva tipuri de reacții de substituție electrofilă la atomul de carbon saturat.

Schimbul izotopic al hidrogenului cu deuteriu sau tritiu



Reacțiile de schimb ale compușilor organo-metalici cu sărurile altor metale



Un caz particular al acestui tip de reacții sînt reacțiile de schimb izotopic (Me′ = izotopul lui Me; n = m).

Înlocuirea metalului în compușii organo-metalici prin hidrogen

$$R-Me + H^+ \longrightarrow R-H + Me^+$$

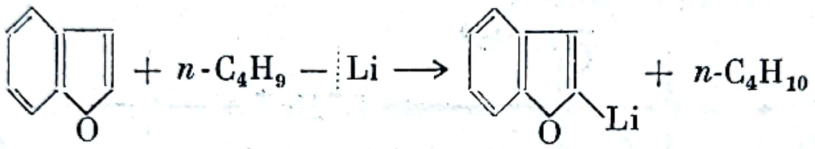
Un exemplu concret pentru acest tip de reacții este reacția compușilor organo-magnezieni cu apa sau cu acizii

$$CH_3-CH_2-MgBr + HBr \longrightarrow CH_3-CH_3 + MgBr_2$$

Din același tip de reacții fac parte reacțiile de metalare

$$C_6H_6 + CH_3-CH_2-Na \longrightarrow C_6H_5Na + CH_3-CH_3$$

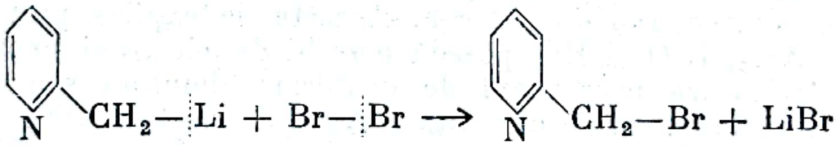
$$CH_3-C\equiv C-H + CH_3-CH_2-MgBr \longrightarrow CH_3-C\equiv C-MgBr + CH_3-CH_3$$



Înlocuirea metalului prin halogen

$$R-Me + Hal^+ \longrightarrow R-Hal + Me^+$$

Ca exemple de reacții de acest tip pot servi reacțiile compușilor organici ai litiului și mercurului cu bromul

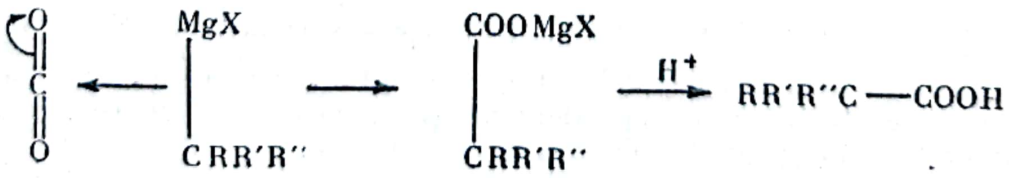


$$CH_3(C_2H_5)CH-Hg-CH(C_2H_5)CH_3 + Br-Br \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3(C_2H_5)CH-Br + Br-Hg-CH(C_2H_5)CH_3$$

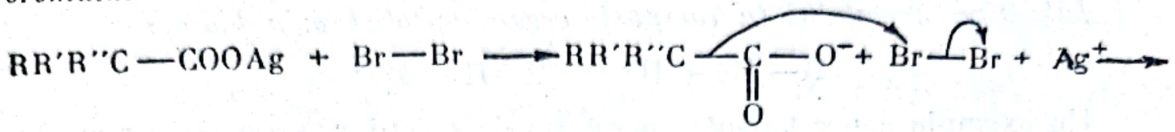
Reacția electrofilă a compușilor organo-mercurici decurge ușor în prezență de catalizatori (piridină, unele halogenuri metalice) care ușurează ruperea heterolitică a moleculei de halogen. În absența unor astfel de catalizatori poate predomina reacția radicalică.

Carbonatarea compușilor organo-metalici



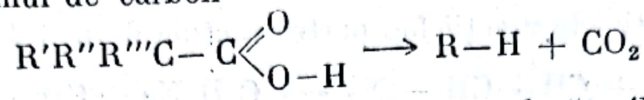
Carbonatarea compușilor organo-metalici este o reacție de substituție electrofilă la atomul de carbon legat de metal.

Decarboxilarea sărurilor de argint ale acizilor carboxilici sub acțiunea bromului

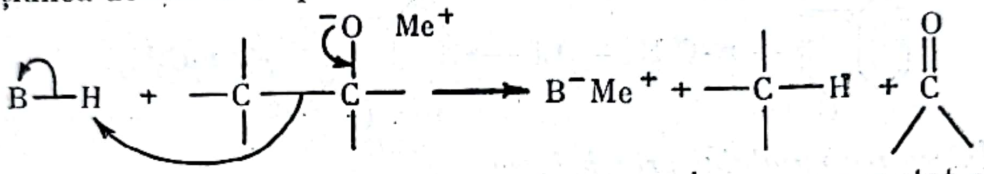


$$\longrightarrow RR'R''C{-}Br + CO_2 + AgBr$$

Decarboxilarea acizilor carboxilici liberi este de asemenea o substituție electrofilă la atomul de carbon

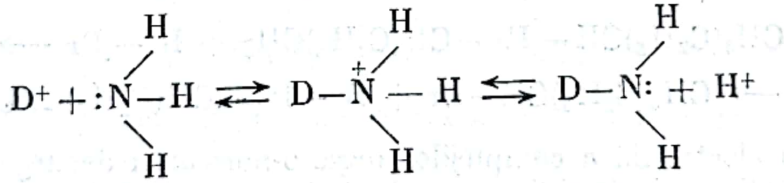


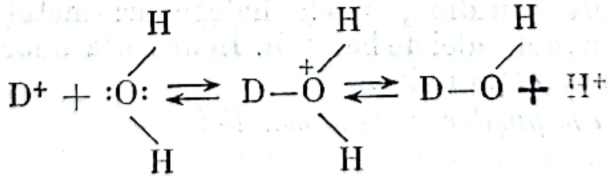
Ruperea legăturilor carbon-carbon. Ruperea legăturilor carbon-carbon după schema substituției electrofile se observă în unele cazuri speciale sub acțiunea donorilor de protoni

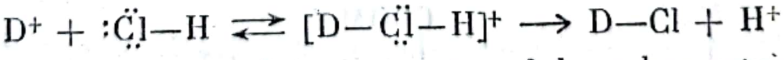


Dintre toate tipurile de reacții menționate mai sus, s-a cercetat cel mai amănunțit mecanismul reacțiilor de schimb cu deuteriul și al reacțiilor de schimb ale compușilor organo-metalici.

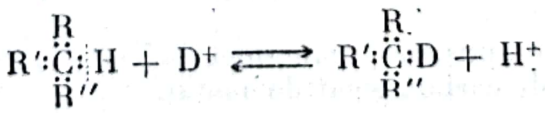
Schimbul de deuteriu. Înlocuirea cu deuteriu a hidrogenului legat de carbon se produce mai greu decît înlocuirea hidrogenului legat de azot (trivalent), de oxigen, sau de halogen. Aceasta se explică prin faptul că molecule ca NH_3, H_2O și HCl posedă perechi de electroni neparticipanți, la care se adiționează ușor ionul de deuteriu; simultan sau ulterior se elimină ionul de hidrogen de la o altă pereche de electroni [60]







Spre deosebire de exemplele citate, atomul de carbon saturat nu posedă nici o pereche de electroni neparticipanți și adiția deuteriului trebuie să fie precedată (sau însoțită) de eliminarea hidrogenului



Acest proces necesită o energie de activare mare și din această cauză se produce numai în prezență de catalizatori (baze tari, care contribuie la ruperea protonului, sau acizi tari, care ușurează transferul deuteronului), sau atunci cînd legătura C—H este slăbită, datorită prezenței în moleculă a unor grupe activante.

Înlocuirea hidrogenului cu deuteriu, la compușii din seria alifatică are loc de obicei ca o reacție ionică, decurgînd după una din cele două scheme

$$1)\ R{-}H + D{-}A \rightleftarrows [RHD]^+ + A^- \rightleftarrows RD + HA$$

$$2)\ R{-}H + D{-}A \rightleftarrows R^- + [HDA]^+ \rightleftarrows RD + HA$$

După prima schemă compusul organic RH adiționează un deuteron, cu formarea carbocationului RHD^+, a cărui descompunere poate duce atît la formarea compusului RH inițial, cît și la formarea lui RD.

După schema a doua, agentul de deuterare DA extrage un proton din compusul organic, cu formarea unui cation oniu HDA^+ și a anionului organic R^-. Dacă anionul R^- extrage deuteronul din cationul oniu, se produce schimbul cu formarea compusului RD.

Dacă D—A este o bază mai tare decît RH, schimbul are loc după schema 1); dimpotrivă, dacă D—A este o bază mai slabă decît RH, schimbul se produce după schema 2).

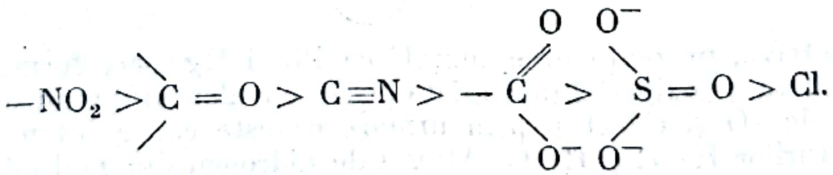
Atomii de hidrogen din compușii alifatici se pot înlocui cu deuteriu sub acțiunea apei grele, atît în prezența catalizatorilor bazici, cît și a celor acizi. Cei mai tipici pentru aceste reacții sînt însă catalizatorii bazici, deoarece bazele ușurează desprinderea protonului de la molecula ce reacționează

$$R{-}H + B \rightarrow R{:} + BH^+$$

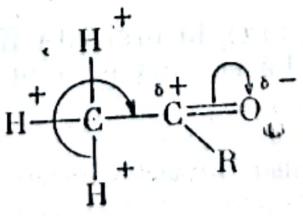
$$R{:} + D_2O \rightarrow R{-}D + OD^-$$

După acest mecanism se produce schimbul catalizat de baze în legăturile C—H ale moleculelor $CH_3{-}CONH_2$, $CH_3{-}C{\equiv}N$, $CH_3{-}CH_2{-}NO_2$ etc.

În ceea ce privește capacitatea de a ușura schimbul în compușii alifatici, substituenții electronegativi se dispun în ordinea



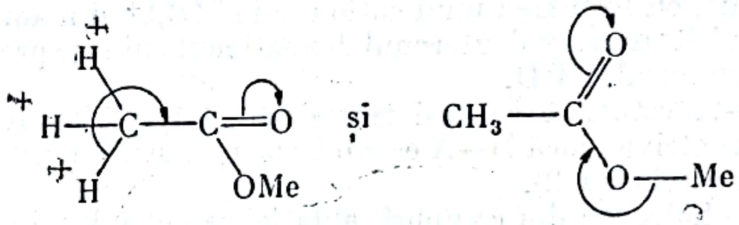
Influența acestor substituenți este determinată de atragerea electronilor σ ai legăturilor α-C—H, de exemplu



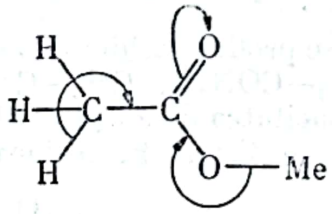
Ca urmare, atomii de hidrogen din poziția α au o tendință mai mare de a se elimina sub formă de protoni, decît în absența substituenților. Dimpotrivă, grupele alchil (și alte cîteva grupe) îngreunează schimbul.

Foarte interesante sînt rezultatele obținute de G. P. Mikluhin [61] la cercetarea schimbului sărurilor acidului acetic. S-a constatat că viteza de schimb este puternic influențată de natura metalului. În sărurile de plumb, mercur și cadmiu schimbul decurge mult mai repede decît în sărurile de bariu, calciu și sodiu ale acidului acetic. Astfel la 160°C schimbul se produce în proporție de 50% în $(CH_3COO)_2Pb$ în 7 ore, în $(CH_3COO)_2Hg$ în 25 ore, în $(CH_3COO)_2Cd$ în 54 ore, în $(CH_3COO)_2Ba$ și $(CH_3COO)_2Ca$ în 240 ore și în CH_3COONa în 150 ore.

Acest fenomen se poate explica prin faptul că în moleculele sărurilor acidului acetic este posibilă o conjugare concurentă între legăturile H—C și C=O, pe de-o parte, și legăturile Me—O și C=O, pe de altă parte.



În cazul metalelor puternic electropozitive (Na, Ca, Ba), care formează o legătură polară cu oxigenul, rolul principal revine conjugării legăturilor Me—O și C=O; în acest caz electronii σ ai legăturilor C—H nu participă aproape de loc la conjugare și din această cauză atomii de hidrogen ai grupei metil au mobilitate redusă și se înlocuiesc greu



Dimpotrivă, prezența unor metale ca Pb și Hg, care formează o legătură slab polară cu oxigenul (apropiată de cea covalentă)*) reduce conjugarea legăturilor Me—O și C=O și prin urmare ea este cauza intensificării conjugării legăturilor H—C și C=O. Atomii de hidrogen din moleculele acestor săruri sînt mai mobili și se înlocuiesc mult mai ușor.

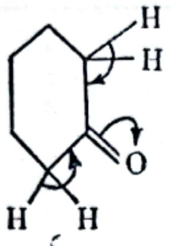
Exemple caracteristice de influență a conjugării σ, π asupra vitezei schimbului de deuteriu au fost studiate de A. N. Nesmeianov, D. N. Kursanov și colaboratori [62].

Autorii au găsit că la 130°C, în prezența K_2CO_3 (în 50—70 ore), moleculele cetonelor ciclice schimbă cu apa grea numai atomii de hidrogen din pozițiile α.

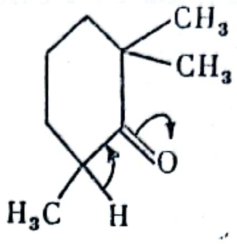
*) Electronegativitățile atomilor metalici cercetați sînt egale cu: Na 0,9; Ba 0,9; Ca 1,0; Cd 1,5; Pb 1,8; Hg 1,9.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, în ciclohexanonă (I) se schimbă toți patru atomii de H din poziția α, iar în 2,2,6-trimetilciclohexanonă (II), numai singurul atom de H din poziția α.

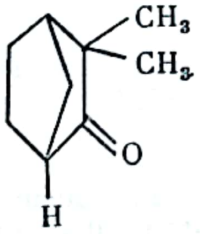


I

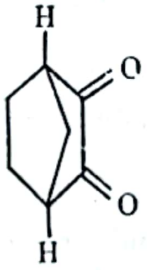


II

În moleculele camfenilonei (III) și camfechinonei (IV) conjugarea σ, π este imposibilă din cauza împiedicării sterice (axa legăturii C—H nu se găsește în planul legăturilor π ai grupei C=O). Din această cauză cele două substanțe nu reacționează cu apa grea, cu toate că ele conțin atomi de hidrogen în poziția α.



III



IV

O serie de exemple, referitoare la influența conjugării legăturilor asupra schimbului de deuteriu în moleculele aldehidelor și cetonelor aciclice au fost descrise de D. N. Kursanov și colaboratori [63], [64].

Hidrocarburile saturate nu participă în general la reacția de schimb cu deuteriu. Fac excepție parafinele care conțin atomi de carbon terțiari. Schimbul de deuteriu în astfel de hidrocarburi, în prezența D_2SO_4, a fost descoperit și studiat aproape simultan de D. N. Kursanov și colaboratori [65] și Stevens și colaboratori [66].

În ambele lucrări s-a propus un mecanism principial identic de schimb, și anume formarea ionilor de carboniu prin oxidarea grupei metinice cu acid sulfuric, urmată de o reacție înlănțuită cu participarea ionului de carboniu.

D. N. Kursanov [65] a cercetat schimbul de hidrogen în hidrocarburile saturate sub acțiunea acidului sulfuric monohidrat, îmbogățit cu deuteriu, la 20—25°C.

Rezultatele sînt date în tabela de la pagina următoare.

După cum se vede din tabelă, hidrocarburile care conțin în moleculele lor numai atomi de carbon primari, secundari și cuaternari nu pot participa la schimb. Dacă însă molecula de hidrocarbură conține cel puțin un atom de carbon terțiar, se produce schimbul hidrogenului iar la reacția de schimb

Hidrocarburi	Durata ore	Schimb %	Numărul de atomi de carbon terț.
n-Heptan	50	2	0
n-Dodecan	4	1	0
2,2-Dimetilhexan	4	2	0
Ciclohexan	3	1	0
1,1-Dimetilciclohexan	4	2	0
3-Metilpentan	5	97	1
3-Metilhexan	11	96	1
2,2,3-Trimetilbutan	25	100	1
2,2,4-Trimetilpentan	25	93	1
Metilciclohexan	0,5	99	1

participă nu numai atomii de hidrogen legați de atomul de carbon terțiar, ci și toți ceilalți atomi de hidrogen din moleculă.

Asupra mecanismului reacției s-au emis următoarele ipoteze.

Primul stadiu al reacției constă în oxidarea grupării metinice cu acid sulfuric*). În această reacție se formează un carbocation

$$R'-\underset{\displaystyle R''}{\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H + H_2SO_4 \longrightarrow H_2O + SO_2 + R'-\overset{\displaystyle R}{\overset{\diagup}{\underset{\displaystyle R''}{\overset{\diagdown}{C^+}}}} + OH^-$$

Mai departe procesul are loc după un mecanism înlănțuit, deoarece numărul moleculelor care suferă schimbul este mult mai mare decît numărul moleculelor ce se oxidează.

Prin urmare, schimbul de hidrogen în hidrocarburi sub acțiunea acidului sulfuric comportă următoarele stadii:

1. Inițierea lanțului. Acest stadiu constă în formarea particulelor oxidate (a ionilor). În perioada scurtă a existenței lor aceste particule au timp să schimbe într-o măsură mai mare sau mai mică hidrogenul lor cu deuteriu **.

*) Această ipoteză este confirmată de următoarele fapte: *a*) cu acizii care nu au proprietăți oxidante (CH_3COOH, H_3PO_4, HCl) și în absența catalizatorilor schimbul nu se produce; *b*) într-o serie de experiențe s-a constatat formarea produsului de reducere a acidului sulfuric, SO_2; *c*) grupările metinice ale hidrocarburilor constituie locurile obișnuite de atac al oxidanților.

**) Carbocationii trebuie să participe la reacția de schimb, deoarece sarcina pozitivă trebuie să contribuie la creșterea mobilității atomilor de hidrogen din poziția α.

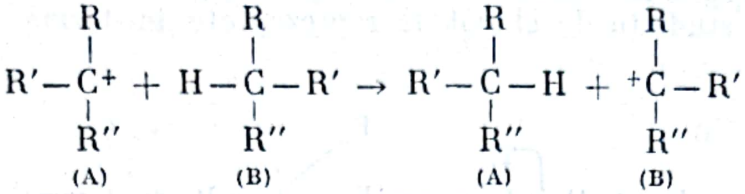
+

-

Aceasta se confirmă, de exemplu, prin tendința carbocationilor de a forma olefine

$$-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\overset{+}{\underset{|}{C}}- \longrightarrow \rangle C=C\langle + \overset{+}{H}$$

2. Propagarea lanțului, adică transferul centrului cationic activ de la particula (A), care și-a schimbat atomii de hidrogen cu deuteriu, la altă moleculă (B) ce nu conține încă deuteriu



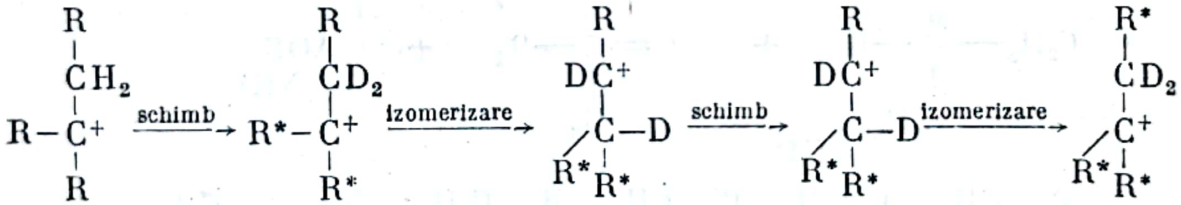
3. Întreruperea lanțului. Stadiul final al reacției este întreruperea lanțului, care se produce în mod obișnuit (recombinarea carbocationului cu un anion oarecare, de ex. OH^-).

Există lucrări [67], [68] în care se propun și alte variante pentru mecanismul schimbului în hidrocarburile ce conțin atomi de carbon terțiari.

În carbocationi se schimbă numai atomii de hidrogen din poziția α. Participarea la schimb a celorlalți atomi de hidrogen se explică prin aceea că simultan cu propagarea lanțului se produce izomerizarea carbocationilor, datorită transferului de ioni de hidrură*). Ca urmare, sarcina pozitivă migrează de-a lungul catenei de atomi de carbon.

După Stevens, ionul de hidrură poate migra de la un atom de carbon terțiar numai la un alt atom de carbon terțiar, astfel încît se schimbă toți atomii de hidrogen, cu excepția unuia — cel terțiar.

După Kursanov migrarea este posibilă nu numai la atomul de carbon terțiar, ci și la alți atomi ai carbocationului, de exemplu



(R* este un radical cu hidrogen schimbat, de exemplu CD_3).

D. N. Kursanov a dovedit valabilitatea acestui mecanism [71], stabilind că 3-metil-3D-hexanul monodeuterat, în care un singur atom de hidrogen a fost înlocuit cu deuteriu

$$CH_3-CH_2-C(CH_3)D-CH_2-CH_2-CH_3$$

s-a transformat la tratare cu H_2SO_4 ușor în 3-metilhexan care nu conține deuteriu.

Stereochimia schimbului de deuteriu depinde foarte mult de mediul în care se efectuează reacția.

---

*) O asemenea izomerizare în timpul schimbului a fost dovedită experimental [66], [69]. Izomerizarea cationului propil de tipul

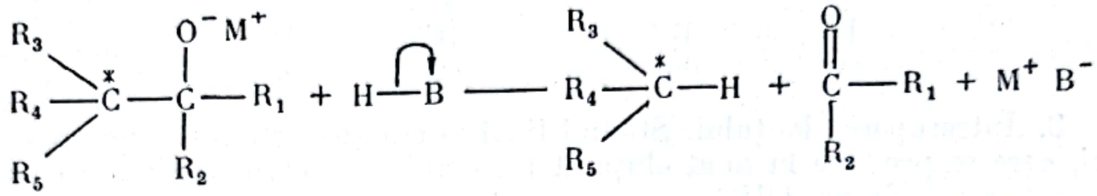
$$CH_3 - CH_2 - C^{14}H_2^+ \rightleftarrows {}^+CH_2 - CH_2C^{14}H_3$$

a fost dovedită în reacția percloratului *n*-propilaminei cu acidul azotos [70].

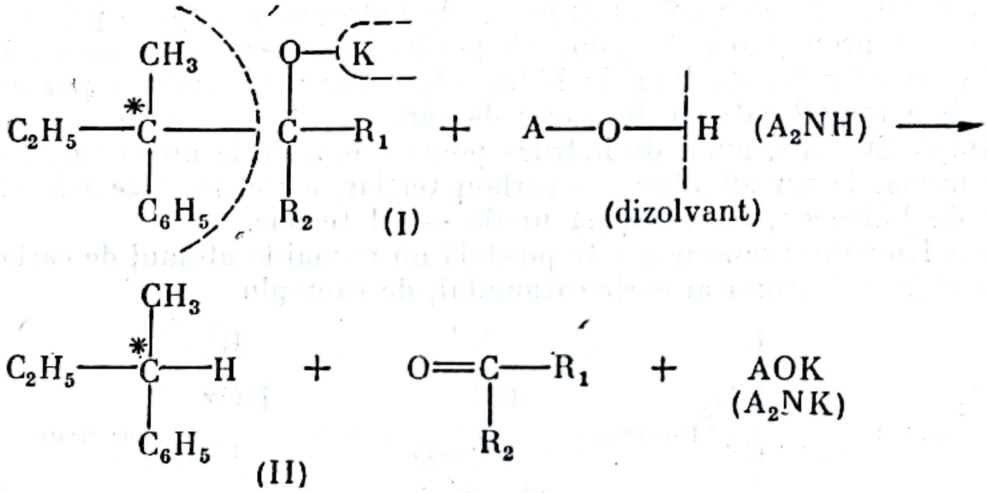
SUBSTITUȚIA ELECTROFILĂ A CARBONULUI PRIN HIDROGEN

Cram [72], [79] a cercetat stereochimia substituției electrofile a carbonului prin hidrogen la atomul de carbon saturat.

Reacțiile studiate de el pot fi reprezentate în formă generală prin schema



Astfel, cinci compuși de tipul I suferă la încălzire în diferiți dizolvanți (care sînt în același timp surse de protoni) o scindare, cu formarea 2-fenilbutanului (II) și a cetonei, acidului sau amidei respective



$R_1=CH_3$, $R_2=H$; $R_1=CH_3$, $R_2=C_2H_5$; $R_1=R_2=C_6H_5$,
$R_1=H$, $R_2=C_6H_5$; $R_1=OH$ sau $CH_3NC_6H_5$, $R_2=C_6H_5$

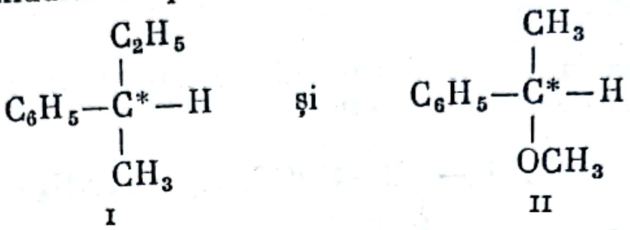
(compușii (I) s-au obținut din acid metiletilfenilacetic optic pur).

Este ușor de văzut că reacția de tipul cercetat este inversul condensării aldolice. Mersul stereochimic al acestei reacții depinde de natura radicalilor R_1, R_2, R_3, R_4, și R_5, dar în măsură și mai mare depinde de natura dizolvantului. În general, în dizolvanți cu putere de ionizare mică, de tipul alcoolilor terțiari, și în prezența alcoxizilor metalici servind drept catalizatori, se constată în special păstrarea configurației. Probabil în acest caz se produce o reacție SE2. În dizolvanți cu putere de ionizare mare, care nu sînt donori de protoni, de tipul dimetilsulfoxidului, se observă în special racemizare. Cram explică aceasta prin faptul că carbanionii formați într-un mediu puternic polar pot exista un timp suficient de lung pentru a se putea solvata uniform (din ambele părți).

În dizolvanți cu putere de ionizare mare, care sînt în același timp donori de protoni, de exemplu dietilenglicolul, se constată în special inversia

configurației. Cram explică fenomenul prin faptul că în aceste condiții carbanionul există un timp mult mai scurt și este atacat de proton înainte de încetarea efectului de ecranare al grupei care pleacă $CR_1R_2(OM)$.

Cram a observat o comportare similară [80] la cercetarea stereochimiei reacției schimbului de deuteriu, în cazul următoarelor două substanțe, în prezența *terț.*-butoxidului de potasiu



I și II

La folosirea ca dizolvant a $(CH_3)_3COD$ înlocuirea cu deuteriu a atomilor de hidrogen legați de carbonul asimetric se producea atît în cazul substanței I, cît și în cazul substanței II cu păstrarea aproape totală a configurației (în proporție de 87—89%). În amestecul de dimetilsulfoxid și $(CH_3)_3COD$ reacția decurge în ambele cazuri cu racemizare totală.

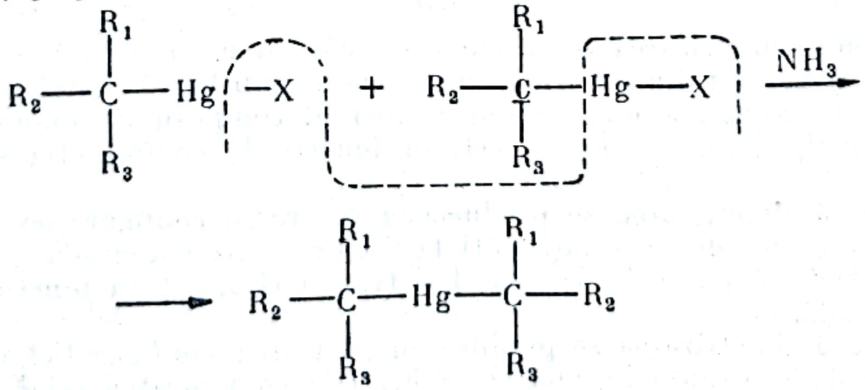
Este de remarcat că pentru stabilirea mecanismului reacțiilor studiate de Cram sînt necesare rezultatele determinărilor cinetice.

REACȚIILE DE SUBSTITUȚIE ELECTROFILĂ ÎN SERIA COMPUȘILOR ORGANO-METALICI

Progresele cele mai mari în studiul mecanismului substituției electrofile la atomul de carbon saturat s-au realizat în ultimul timp, folosindu-se ca obiecte de studiu compușii organo-metalici [59], [81]. Aceasta se explică în mare măsură prin faptul că legătura metal-carbon este polarizată în mod favorabil pentru decurgerea reacțiilor SE.

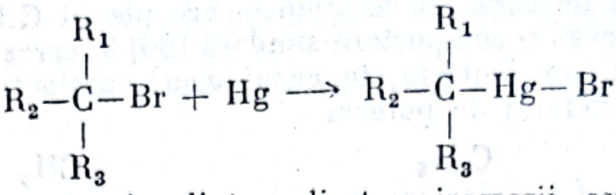
Dintre toți compușii organo-metalici, se lucrează cel mai comod cu compușii organici ai mercurului; ei sînt stabili în condiții obișnuite, dar suficient de reactivi; totodată ei se obțin și se identifică ușor.

În 1953 s-a stabilit stereochimia reacției de substituție electrofilă reprezentînd simetrizarea sărurilor organo-mercurice sub acțiunea amoniacului [82], [83]

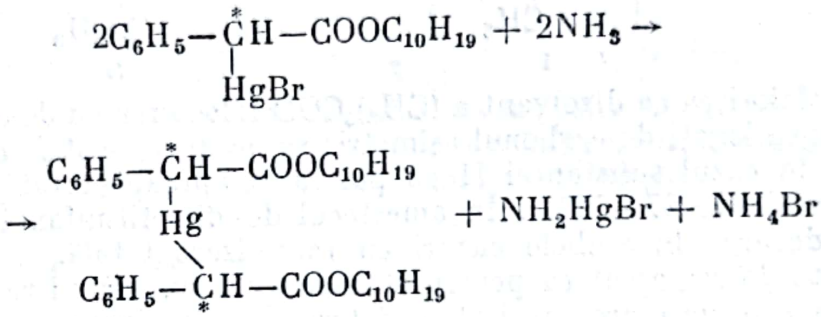


Ca substanțe inițiale s-au utilizat esterii l-mentilici diastereoizomeri ai acidului α-brommercurifenilacetic. Acești compuși, care conțin atomul

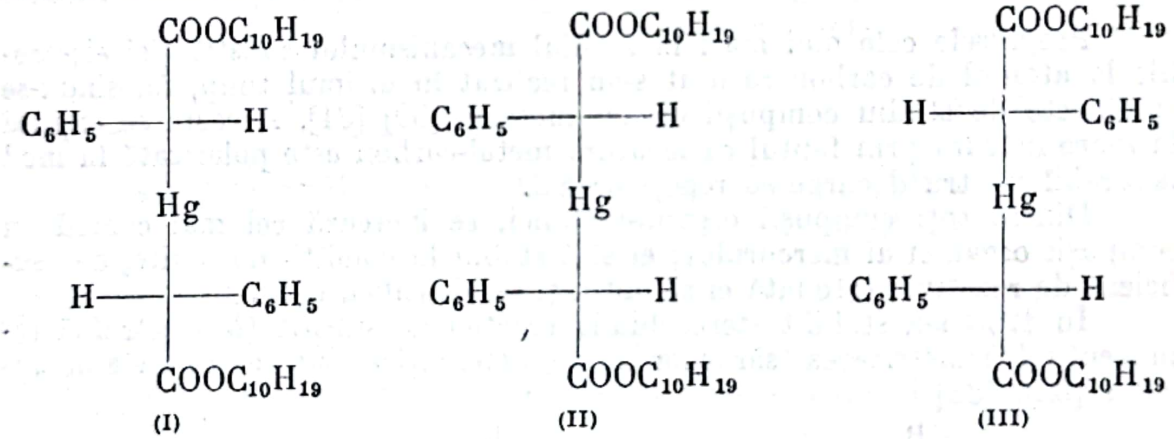
de mercur legat de atomul de carbon asimetric*) se obțin ușor la interacțiunea derivaților organici bromurați cu mercurul metalic [56], [82]—[85]



La simetrizarea unuia dintre diastereoizomerii esterului 1-mentilic al acidului α-brommercurifenilacetic



este posibilă, formal, formarea următorilor izomeri ai esterului mentilic simetric α-mercurat al acidului fenilacetic



(I) (II) (III)

1. Dacă simetrizarea se produce cu păstrarea configurației la atomii de carbon asimetrici din cele două molecule de substanță inițială, este posibilă formarea numai a unui singur izomer al compusului organo-mercuric simetric final, și anume I sau III, în funcție de configurația substanței inițiale.

2. Dacă simetrizarea se produce cu păstrarea configurației uneia din cele două molecule de substanță inițială și cu racemizarea celeilalte molecule, este posibilă formarea a doi izomeri I și II, sau II și III, în funcție de substanța inițială.

3. Dacă simetrizarea se produce cu păstrarea configurației uneia din moleculele de substanță inițială și cu inversia configurației celeilalte molecule, este posibilă formarea unui singur izomer, (II), independent de confi-

*) Atomul de carbon la care se produce substituția electrofilă este tipărit cu literă îngroșată.

guraţia substanţei iniţiale*). La efectuarea simetrizării esterului l-mentilic al acidului α-brommercurifenilacetic cu $[\alpha]_D^{18}$—86° (diastereoizomerul I) se formează un singur izomer al compusului organo-mercuric simetric, cu $[\alpha]_D^{18}$—2°. La efectuarea simetrizării esterului l-mentilic al acidului α-brommercurifenilacetic cu $[\alpha]_D^{18}$—49° (diastereoizomerul II) se formează un alt compus organo-mercuric simetric, dar tot unul singur, cu $[\alpha]_D^{18}$—8°.

Aceste rezultate arată că simetrizarea se produce cu păstrarea configuraţiei la atomii de carbon asimetrici ai ambelor molecule de substanţă iniţială (varianta 1). Această concluzie este confirmată şi de rezultatele obţinute la cercetarea reacţiilor ambilor diastereoizomeri simetrici cu acidul bromhidric [86], [87]. La interacţiunea compusului simetric avînd $[\alpha]_D^{18}$— 2° cu o cantitate echimoleculară de acid bromhidric în soluţie alcoolică se formează esterul l-mentilic al acidului α-brommercurifenilacetic cu $[\alpha]_D^{18}$— 86°. La interacţiunea compusului simetric avînd $[\alpha]_D^{18}$—8° cu o cantitate echimoleculară de acid bromhidric se formează esterul l-mentilic al acidului α-brommercurifenilacetic cu $[\alpha]_D^{18}$— 49°.

CINETICA SUBSTITUŢIEI ELECTROFILE

Studiul cineticii reacţiei de simetrizare a sărurilor organo-mercurice sub acţiunea amoniacului a arătat că această reacţie este reversibilă (ea decurge pînă la capăt numai în prezenţa unui anumit exces mare de amoniac şi se încetineşte la adăugarea produsului organo-mercuric final) şi este de ordinul II, atît în raport cu sarea organo-mercurică, cît şi în raport cu amoniacul [88]. Prin urmare, mecanismul acestei reacţii comportă două stadii. Primul stadiu este o substituţie electrofilă bimoleculară; al doilea stadiu constă în combinarea halogenurii mercurice cu amoniacul **)

$$2\,R_1R_2R_3C{-}HgBr + 2NH_3 \longrightarrow (R_1R_2R_3C)_2Hg + HgBr_2\cdot(NH_3)_2$$

$$[R_1 = H, \quad R_2 = C_6H_5, \quad R_3 = COOAlk]$$

$$\left.\begin{array}{ll} \text{a)} & 2R_1R_2R_3C{-}HgBr \rightleftarrows (R_1R_2R_3C)_2Hg + HgBr_2 \\ \text{b)} & HgBr_2 + 2NH_3 \rightleftarrows HgBr_2\cdot(NH_3)_2 \end{array}\right\} \text{SE2}$$

Regula SE2 şi mecanismul reacţiilor SE2. După cum s-a văzut mai sus, pe unele şi aceleaşi obiecte (esterii acidului α-brommercurifenilacetic) s-a studiat stereochimia şi cinetica reacţiei de substituţie electrofilă la atomul de carbon saturat.

Ca urmare s-a formulat, următoarea regulă, confirmată ulterior prin alte exemple: *substituţia electrofilă bimoleculară la atomul de carbon saturat are loc cu păstrarea configuraţiei* [87], [88].

*) Deoarece reacţia de simetrizare are loc, în mod evident, numai cu participarea atomului de carbon asimetric al uneia din cele două molecule ce reacţionează, celelalte trei variante posibile formal (care ţin seama de participarea atomilor de carbon asimetrici ai ambelor molecule) nu se iau în consideraţie.

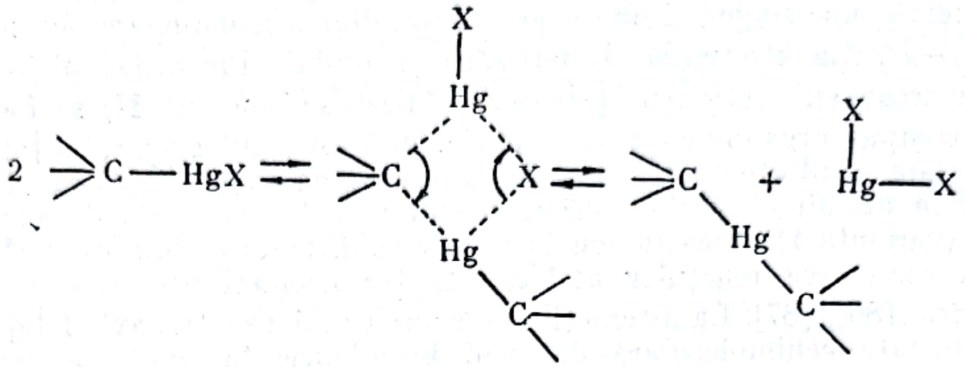
**) Nu este exclusă nici posibilitatea unui mecanism în care în primul stadiu a) se produce formarea complexului sării organo-mercurice cu amoniacul, iar în al doilea stadiu b) — substituţia electrofilă bimoleculară

a) $R_1R_2R_3C{-}HgBr + NH_3 \rightleftarrows R_1R_2R_3C{-}HgBr\cdot NH_3$

b) $2\,R_1R_2R_3C{-}HgBr\cdot NH_3 \rightleftarrows (R_1R_2R_3C)_2Hg + HgBr_2\cdot(NH_3)_2$

Scanned with OKEN Scanner

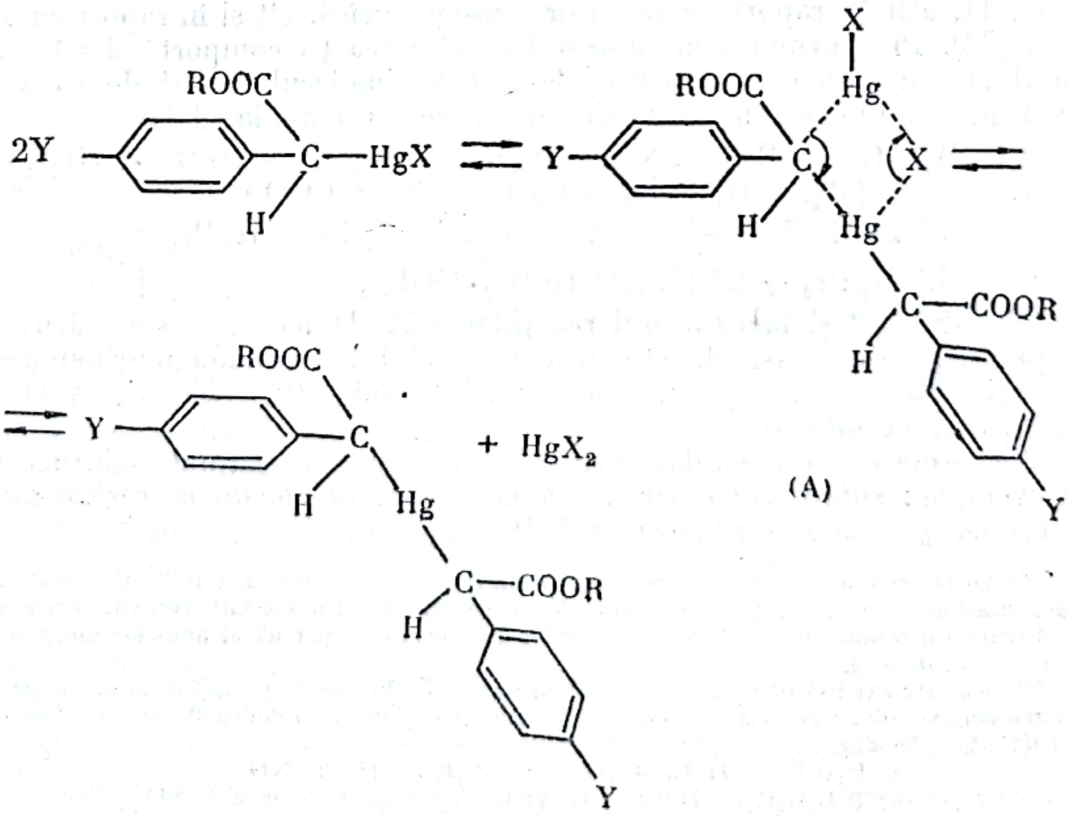
Ținînd seama de stereochimie și de cinetică, mecanismul reacțiilor cercetate poate fi reprezentat prin următoarea schemă



(A)

Bazîndu-ne pe faptul că reacțiile cercetate sînt bimoleculare, că ele decurg cu păstrarea configurației și au loc în dizolvanți nepolari (deci fără participarea ionilor liberi), putem trage concluzia că în aceste reacții complexul activat (A) are probabil formă ciclică (ciclu de patru). În legătură cu aceasta, aceste reacții SE2 trebuie să facă parte din reacțiile SEi.

Influența factorilor structurali. Influența factorilor polari asupra vitezei reacțiilor SE2 a fost cercetată sistematic, folosindu-se ca exemplu reacțiile de simetrizare a esterilor acidului α-brommercurifenilacetic, substituiți în nucleul benzenic cu diferiți substituenți (Y), sub acțiunea amoniacului [89], [90].



(A)

Natura substituientului Y are o influență hotărîtoare asupra vitezei de simetrizare, după cum se vede din valoarea vitezei lor de reacție respective.

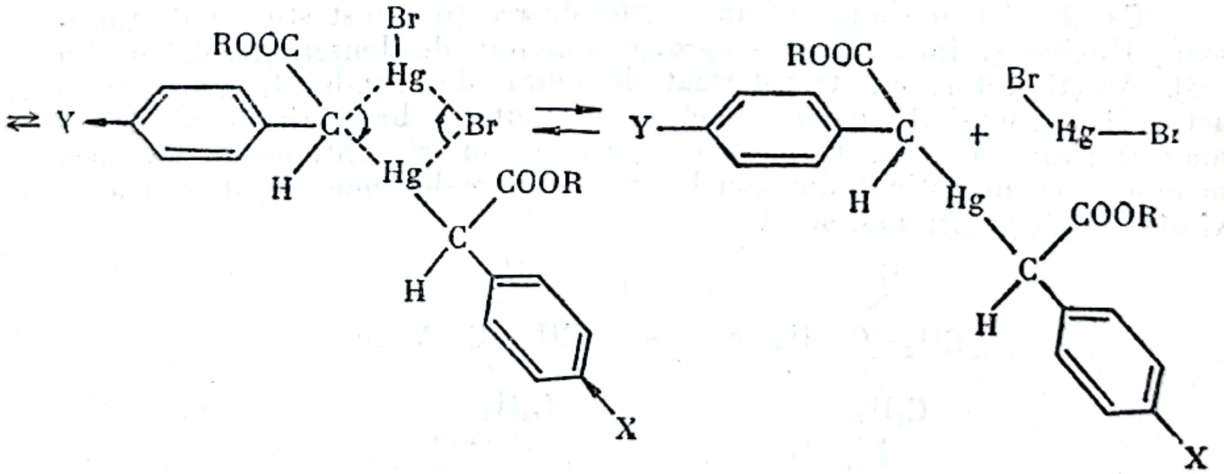
Y	F	Cl	Br	Y	H	CH_3	$C(CH_3)_3$
K_2 ml. mol^{-1}. s^{-1}.....	127	470	530	670	110	~0	37

Deoarece influența substituenților Y asupra vitezei reacției cercetate este determinată, probabil, de factori pur polari (fără participarea factorilor sterici), din datele de mai sus rezultă că îndepărtarea electronilor de la centrul de reacție (atomul de carbon saturat) ușurează reacția de substituție electrofilă bimoleculară (SE2) *).

Acest fapt denotă că chiar în cazul substituției *bimoleculare* rolul mai important poate să revină ruperii legăturii vechi, și nu formării unei legături noi.

Deoarece la realizarea stării de tranziție (A) se rupe nu numai legătura veche C—Hg, ci și legătura veche Hg—X, s-ar putea presupune că reacția de simetrizare va decurge mai repede în cazul cînd reacționează două molecule neidentice de săruri organomercurice, conținînd substituenți diferiți în pozițiile para ale nucleelor benzenice. Dacă, de exemplu, Y este un substituent acceptor de electroni, iar X este un substituent donor de electroni, starea de tranziție (A) se va realiza mai repede decît atunci cînd reacționează molecule identice

$$Y\,C_6H_4CH(HgBr)COOR + XC_6H_4CH(HgBr)COOR \rightleftharpoons$$



*) Evident că în cazul substituției bimoleculare nucleofile în sisteme analoge se observă o relație inversă la compararea influenței substituenților asupra vitezei de reacție. De exemplu, în cazul schimbului izotopic

$$p\text{-}\dot{I}C_6H_4CH_2Cl + Li\overset{*}{Cl} \rightleftarrows p\text{-}\dot{I}\text{-}C_6H_4CH_2\overset{*}{Cl} + LiCl$$

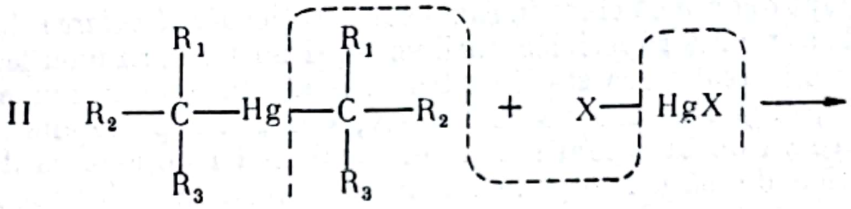
care este o reacție de ordinul II, valoarea lui $K_2 \cdot 10^5$ pentru clorura de benzil (Y = H) este 0,243, iar pentru derivatul substituit în poziția para cu metil (Y = CH_3) $K_2 \cdot 10^5$ este 2,32, deci aproape de 10 ori mai mare [91].

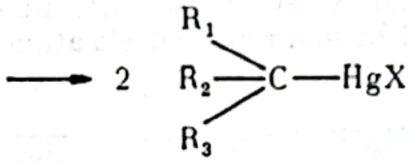
Scanned with OKEN Scanner

În prima moleculă se va produce mai ușor ruperea legăturii vechi C—Hg, iar în a doua — ruperea legăturii Hg—Br.

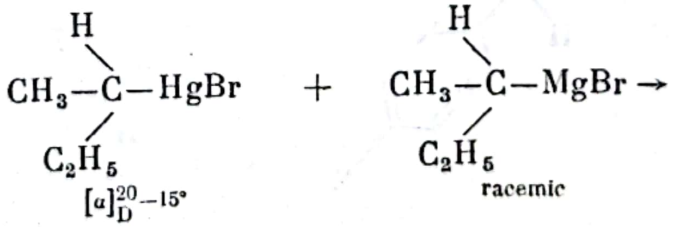
„Cosimetrizarea" de tipul cercetat mai sus a fost efectuată în cazurile cînd X și Y sînt respectiv H și Cl; H și Br; CH_3 și H [35]. A fost calculată viteza inițială de reacție. În toate cazurile viteza globală a procesului era mai mare decît viteza de simetrizare a oricăreia din substanțele inițiale luate în concentrații egale. Este interesant de menționat că esterul etilic al acidului α-brommercuri-*p*-metilfenilacetic (X=CH_3), care nu se simetrizează de loc sub acțiunea amoniacului, participă la reacția de „cosimetrizare", de exemplu cu esterul etilic al acidului α-brommercurifenilacetic.

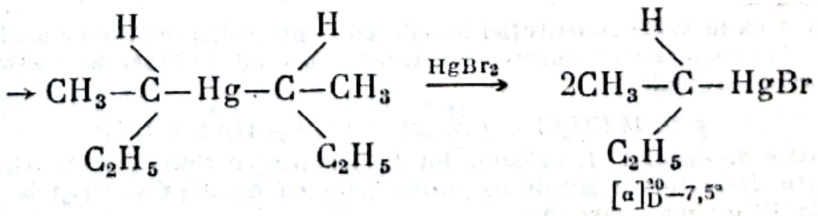
Reacția compușilor organo-mercurici simetrici cu halogenurile de mercur. Reacția compușilor organo-mercurici simetrici de tipul $(R_1R_2R_3C)_2Hg$ cu halogenurile mercurice este un alt exemplu de reacție de substituție electrofilă la atomul de carbon saturat.





Cazul cel mai simplu al unei astfel de reacții a fost studiat de Charman, Hughes și Ingold [92] și aproape simultan de Jensen și colaboratori [93]. Acești autori au transformat bromura de *sec.*-butilmercur optic activă în di-*sec.*-butilmercur simetric, cu ajutorul bromurii de *sec.*-butilmagneziu racemică; la tratarea compusului simetric obținut cu bromură mercurică ei au obținut din nou bromura de *sec.*-butilmercur, dar cu activitate de două ori mai mică



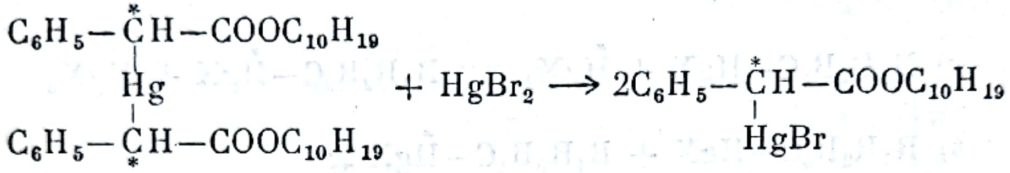


De aici rezultă, că reacția di-*sec*-.butilmercurului cu bromura mercurică are loc cu păstrarea configurației *).

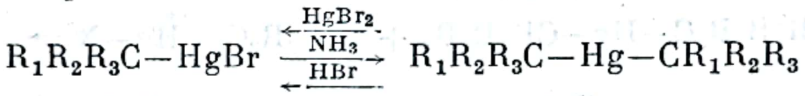
Aceiași autori au studiat și cinetica reacției și au stabilit că este de ordinul I, atît în raport cu di-*sec*.-butilmercurul, cît și în raport cu bromura mercurică.

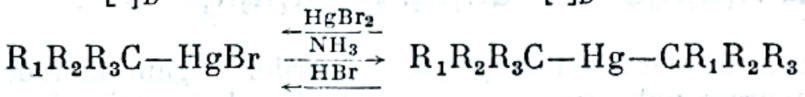
Astfel s-a confirmat regula, conform căreia substituția electrofilă bimoleculară la atomul de carbon saturat are loc cu păstrarea configurației.

Stereochimia reacțiilor compușilor organo-mercurici simetrici cu halogenurile de mercur a fost studiată și în cazul esterilor l-mentilici simetrici, diastereoizomeri, ai acidului α-mercurifenilacetic [86].



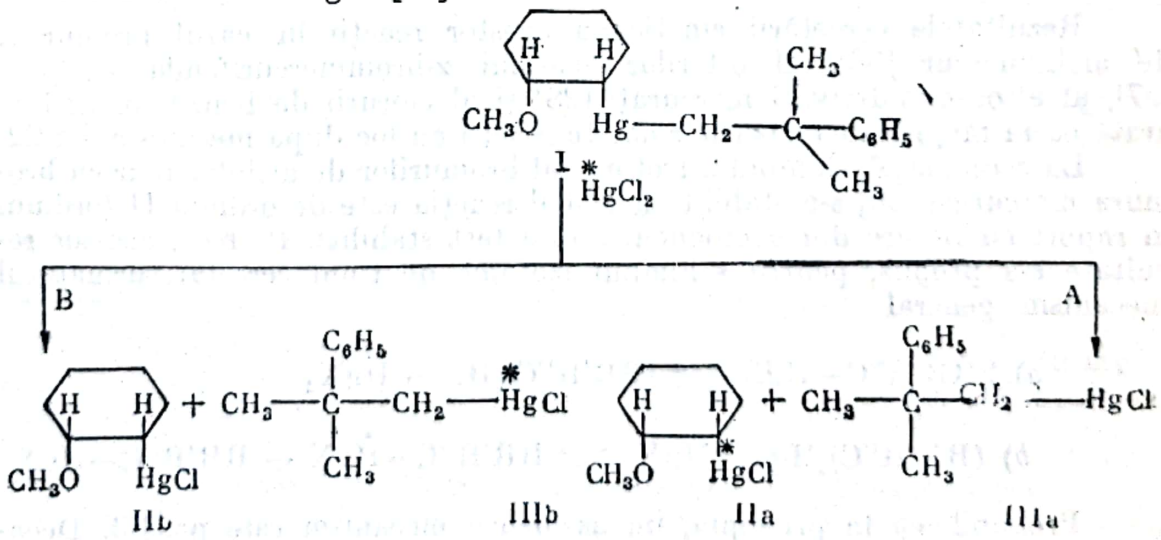
În ambele cazuri s-a constatat păstrarea configurației. Prin urmare, relațiile stereochimice în reacțiile de simetrizare și în reacțiile inverse pot fi reprezentate prin următorele scheme [86],[87]





$(R_1=H, \quad R_2=C_6H_5, \quad R_3=COOC_{10}H_{19})$

Winstein, Traylor și Garner au studiat interacțiunea cis-2-metoxiciclohexilneofilmercurului (I) în mediu de eter la −5°C cu HgX_2 care conține mercur radioactiv Hg^{203} [95]



*) Păstrarea configurației s-a constatat și la efectuarea aceluiași ciclu de reacții cu 5-brommercur-2-metilhexan optic activ [94].

Din cele două direcții posibile ale reacției (A și B), prima reprezintă o reacție SE la atomul de carbon asimetric al ciclului de 6 atomi. Această reacție decurge cu păstrarea configurației.

REACȚIILE ELECTROFILE DE SCHIMB IZOTOPIC ÎN COMPUȘII ORGANO-METALICI

În ultimii ani s-au descoperit și s-au studiat un număr de tipuri de reacții de schimb izotopic în seria derivaților organomercurici, care reprezintă reacții de substituție electrofilă la atomul de carbon saturat.

$$a)\ R_1R_2R_3C{-}HgX + \overset{*}{H}gX_2 \rightleftarrows R_1R_2R_3C{-}\overset{*}{H}gX + HgX_2$$

$$b)\ R_1R_2R_3C{-}HgX + R_4R_5R_6C{-}\overset{*}{H}gX \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows R_1R_2R_3C{-}\overset{*}{H}gX + R_4R_5R_6C{-}HgX$$

$$c)\ R_1R_2R_3C{-}Hg{-}CR_1R_2R_3 + R_1R_2R_3C{-}\overset{*}{H}g{-}X \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows R_1R_2R_3C{-}\overset{*}{H}g{-}CR_1R_2R_3 + R_1R_2R_3C{-}HgX$$

Reacțiile de schimb izotopic ale sărurilor organo-mercurice cu halogenurile de mercur pot servi drept exemple de cele mai simple reacții de substituție electrofilă la atomul de carbon saturat

$$RR'R''C{-}HgX + X{-}\overset{*}{H}gX \rightleftarrows RR'R''C{-}\overset{*}{H}gX + HgX_2$$

Rezultatele cercetării cinetice a acestor reacții în cazul bromurilor de alchilmercur [96], al esterilor acidului α-brommercurifenilacetic [59], [97], al altor oxo-derivați mercurați [98] și al clorurii de benzilmercur [99] arată că în majoritatea cazurilor aceste reacții au loc după mecanismul SE2.

La cercetarea schimbului izotopic al bromurilor de alchilmercur cu bromura mercurică [96] s-a stabilit că global reacția este de ordinul II (ordinul în raport cu fiecare din componente nu a fost stabilit). Pe baza acestor rezultate s-a propus, pentru schimbul izotopic de tipul cercetat, următorul mecanism general

$$a)\ 2RR'R''C{-}HgX \rightleftarrows (RR'R''C)_2Hg + HgX_2$$

$$b)\ (RR'R''C)_2Hg + \overset{*}{H}gX_2 \rightleftarrows RR'R''C{-}\overset{*}{H}gX + RR'R''C{-}HgX$$

Probabil, că în principiu, un asemenea mecanism este posibil. Deoarece însă ordinul de reacție în raport cu fiecare din componente nu a fost stabilit, nu este posibil să se facă o alegere între acest mecanism în două trepte

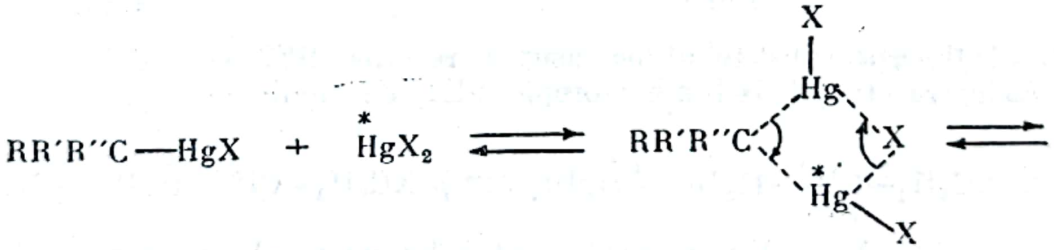
Scanned with OKEN Scanner

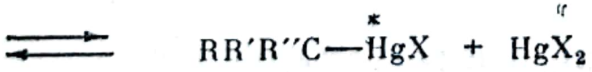
(unde SE2 este stadiul *a*) și mecanismul simplu de substituție bimoleculară, unde ordinul în raport cu fiecare din componente trebuie să fie egal cu unitatea.

În cazurile în care a fost determinat ordinul de reacție în raport cu fiecare din componente [99], [98], acesta a fost egal cu unitatea, atît pentru sarea organo-mercurică, cît și pentru halogenura de mercur; prin urmare, în aceste cazuri, mecanismul în două trepte, discutat mai sus, s-a dovedit inexact.

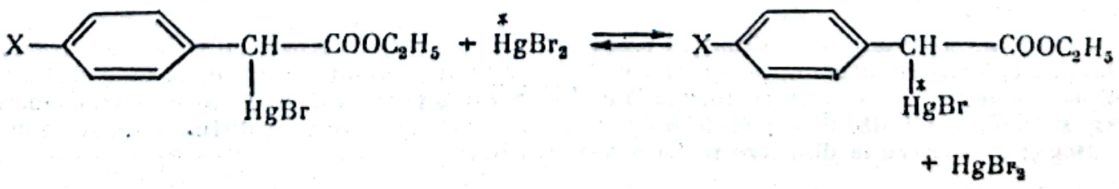
Stereochimia acestei reacții de schimb izotopic a fost studiată în cazul clorurilor de cis - și trans-2-metoxi-ciclohexil-mercur. S-a constatat că ambii izomeri reacționează cu clorura mercurică marcată cu Hg^{203} cu păstrarea configurației geometrice [100].

Ținînd seama de rezultatele cinetice și stereochimice, mecanismul SE2 al reacțiilor de schimb izotopic al sărurilor organo-mercurice cu halogenura mercurică poate fi reprezentat prin următoarea schemă



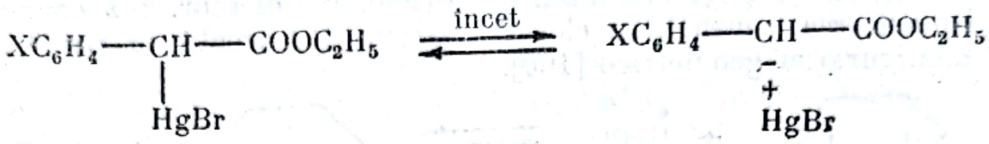


Trebuie avut în vedere că mecanismul reacției cercetate se poate modifica la modificarea mediului de reacție. Aceasta s-a arătat pentru prima oară în cazul [98].



În piridină ordinul global al reacției este doi (ordinul I în raport cu fiecare din componente). În acest caz, la fel ca în cazurile precedente, este vorba de o reacție de substituție electrofilă bimoleculară (SE2).

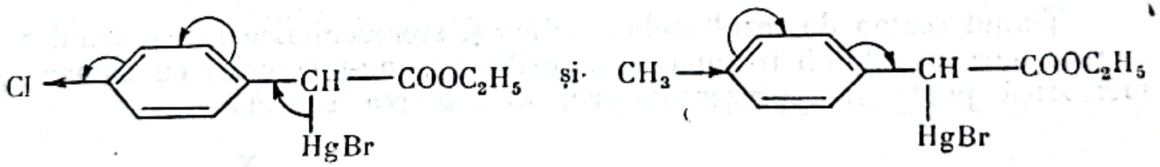
Dacă se lucrează în dioxan apos de 70%, cinetica reacției se schimbă. Ea este de ordinul I în raport cu esterul etilic al acidului α-brommercuriarilacetic și de ordin zero în raport cu bromura mercurică. Modificarea cineticii denotă o modificare a mecanismului reacției. Probabil că în aceste condiții prima etapă, lentă, a reacției este ionizarea, cu formarea unei perechi de ioni*)



După efectul lor de accelerare a reacției substituenții X se dispun în ordinea

$$I, Br, Cl > F > H > CH_3 > C(CH_3)_3$$

O asemenea dependență a vitezei de reacție de natura substituenților X concordă perfect cu mecanismul SE1. Într-adevăr, substituenții electronegativi X, atrăgînd electronii, trebuie să ușureze formarea perechii de ioni și astfel se accelerează reacția. Pe de altă parte, influența substituenților electropozitivi va duce la creșterea densității electronice la atomul de carbon din poziția α și va îngreuna ionizarea legăturii C—Hg.



Influența substituenților asupra reacției SE2 este diferită. Astfel, în cazul reacției de schimb izotopic SE2, de tipul

$$p\text{-}XC_6H_4\text{—}CH_2\text{—}HgBr + \overset{*}{H}gBr_2 \rightleftarrows p\text{-}XC_6H_4\text{—}CH_2\text{—}\overset{*}{H}gBr + HgBr_2$$

substituenții X se dispun după efectul lor de accelerare a reacției în ordinea [99]

$$(CH_3)_2CH > CH_3 > H > Cl > F$$

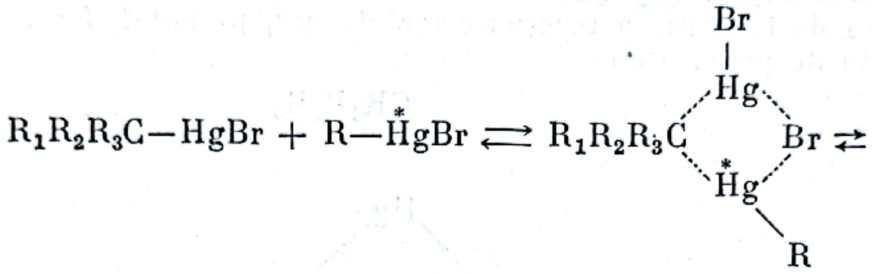
Viteza reacției de schimb izotopic a sărurilor organomercurice cu halogenura de mercur crește o dată cu proprietățile bazice ale dizolvantului.

*) Concepția despre perechile de ioni a fost introdusă de Winstein [101]. Conform acestei concepții anionul și cationul, care se formează în anumite condiții ca rezultat al ionizării, nu sînt independenți unul de altul, ci formează un tot unitar, o pereche de ioni care este mai reactivă decît substanța inițială. Evident că în aceste cazuri trebuie să se facă distincție între ionizare și disociere, deoarece la disociere se formează ioni liberi.

Scanned with OKEN Scanner

După cum s-a arătat în cazul reacțiilor în dimetilformamidă [114], această creștere a vitezei se explică prin faptul că la reacție nu participă moleculele slab polare ale halogenurii mercurice, ci complecșii halogenurii mercurice cu baza, care sînt mai electrofili decît halogenura de mercur.

Se cunoaște un exemplu de reacție de schimb izotopic între molecule de derivați organo-mercurici diferiți [102] efectuată în piridină la 60°C. Reacția este de ordinul I în raport cu fiecare din componente și are loc, probabil, după mecanismul SE2.



$$\rightleftarrows R_1R_2R_3C-\overset{*}{H}gBr + R-HgBr$$

$$(R=C_6H_5,\quad R_1=C_6H_5,\quad R_2=H,\quad R_3=COOC_2H_5)$$

Cercetarea stereochimică și cinetică a reacției

$$R_1R_2R_3C-Hg-CR_1R_2R_3 + R_1R_2R_3C-\overset{*}{H}g\,Br \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows R_1R_2R_3C-\overset{*}{H}g-CR_1R_2R_3 + R_1R_2R_3C-Hg\,Br$$

$$(R_1=H,\ R_2=CH_3,\ R_3=(CH_3)_2\,CHCH_2CH_2)$$

a arătat că stadiul elementar al acesteia constă în înlocuirea atomului de Br din molecula sării organo-mercurice prin radicalul $R_1R_2R_3C$ din molecula derivatului organo-mercuric simetric [103].

Radicalii trec de la un atom de mercur la celălalt, cu păstrarea riguroasă a configurației*)

$$R_1R_2R_3C-Hg\,|\,-CR_1R_2R_3 + R_1R_2R_3\overset{*}{C}-\overset{203}{Hg}\,|\,-Br \rightleftarrows$$

$$R_1R_2R_3C-Hg\,|\,-Br + R_1R_2R_3\overset{*}{C}-\,|\,\overset{203}{Hg}-CR_1R_2R_3 \rightleftarrows$$

$$R_1R_2R_3C-Hg-\overset{*}{C}R_1R_2R_3 + Br-\overset{203}{Hg}-CR_1R_2R_3$$ și așa mai departe.

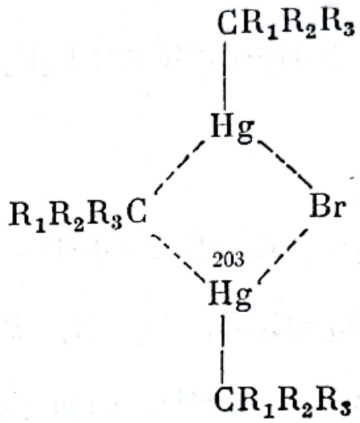
*) O lucrare perfect analogă (efectuată în cazul derivaților *sec.*-butilmercurici) a fost publicată puțin mai tîrziu de Ingold și colaboratori [115].

Între gradul de schimb izotopic (F) și gradul de rearanjare a radicalilor (F') există o corespondență riguroasă, exprimată prin ecuația

$$\ln (1-F') = \frac{2A + B}{2(A + B)} \ln (1-F),$$

unde A este concentrația substanței $R_1R_2R_3C-Hg-CR_1R_2R_3$, iar B—concentrația substanței $R_1R_2R_3C-HgBr$.

Starea de tranziție a reacției cercetate are, probabil, forma obișnuită a unui ciclu de patru atomi



Substituția electrofilă a mercurului prin halogen. Jensen [93] a studiat stereochimia reacției derivaților organo-mercurici cu bromul.

Reacția 2-brommercurbutanului optic activ cu bromul în piridină la temperatura de—40° și —65°C duce la formarea 2-brombutanului optic activ

$$\underset{\underset{\text{HgBr}}{|}}{\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3} + \text{Br}-\text{Br} \xrightarrow{C_5H_5N} \underset{\underset{\text{Br}}{|}}{\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3}$$

$[\alpha]_D^{22} - 28{,}5$ $\qquad$ $[\alpha]_D^{22} - 6{,}3°$

Este foarte probabil că această reacție are loc cu păstrarea configurației stereochimice și că ea este o reacție de substituție electrofilă la atomul de carbon asimetric.

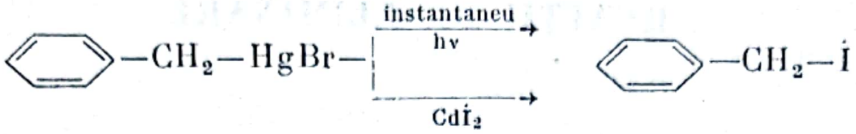
Această concluzie este confirmată de faptul că în dizolvanți nepolari, de exemplu în sulfură de carbon, adică în condițiile care favorizează reacțiile radicalice, înlocuirea mercurului cu brom are loc cu racemizare : se formează 2-brombutan inactiv.

În toate cazurile în care s-a studiat cinetica reacției de substituție electrofilă [116] aceasta s-a dovedit a fi bimoleculară (SE2).

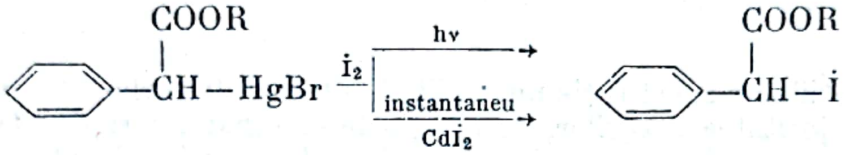
Viteza reacțiilor electrofile și radicalice ale halogenilor cu derivații organo-mercurici depinde în foarte mare măsură de structura acestora din urmă [104].

Astfel, reacția radicalică (fotochimică) a bromurii de benzilmercur cu iodul în tetraclorură de carbon se produce instantaneu, pe cînd reacția heteroli-

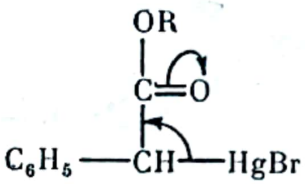
tică, în prezența CdI_2, are loc cu viteză măsurabilă (reacția este de ordinul I în raport cu fiecare din componente)



Dimpotrivă, esterii acidului α-brommercurifenilacetic reacționează instantaneu cu iodul după mecanismul heterolitic (în prezența CdI_2) și destul de încet după mecanismul radicalic (ordinul I în raport cu iodul și ordin zero în raport cu sarea organo-mercurică)



În acest caz viteza mai mare a reacției electrofile, în comparație cu bromura de benzilmercur, se explică, probabil, prin faptul că conjugarea legăturii mercur-carbon cu grupa carboxil ușurează ruperea heterolitică a acestei legături



Substituția electrofilă a mercurului cu hidrogen Derivații organo-mercurici total substituiți reacționează ușor atît cu acizii minerali, cît și cu cei carboxilici, formînd săruri organo-mercurice

$$R-Hg-R + H-X \longrightarrow R-Hg-X + R-H$$

Sărurile organo-mercurice sînt mai stabile, fiind descompuse numai de acizii minerali

$$R-Hg-X + H-X \longrightarrow R-H + HgX_2$$

Stereochimia reacțiilor de acest tip nu a fost studiată, dar asupra cineticii lor s-a publicat un număr destul de mare de lucrări [105] — [112].

Reacția derivaților organo-mercurici asimetrici total substituiți cu acidul clorhidric a fost utilizată de Kharash [113] pentru stabilirea seriei de electronegativități a radicalilor organici

$$R-Hg-R' + H-Cl \longrightarrow R-Hg-Cl + H-R'$$

(R′ este mai electronegativ decît R).

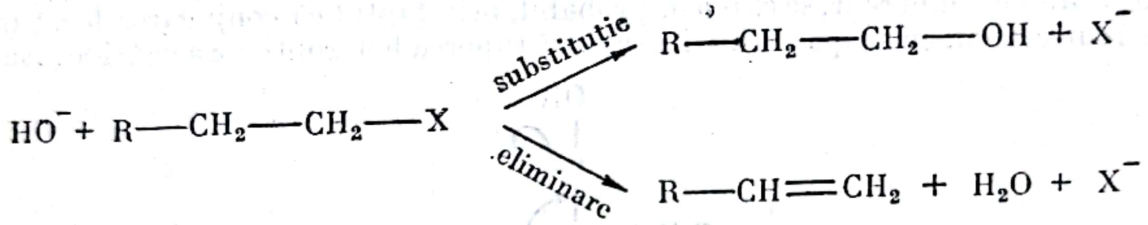
Mai jos se dă seria lui Kharash, în care radicalii sînt dispuși de la stînga la dreapta, pe măsura scăderii electronegativității lor

$$\begin{aligned} CN > p\text{-}C_6H_4OCH_3 > o\text{-}C_6H_4OCH_3 > \alpha\text{-}C_{10}H_7 > \\ > o\text{-}C_6H_4CH_3 > p\text{-}C_6H_4CH_3 > m\text{-}C_6H_4CH_3 > C_6H_5 > \\ > p\text{-}C_6H_4Cl > o\text{-}C_6H_4Cl > m\text{-}C_6H_4Cl > CH_3 > \\ > C_2H_5 > C_3H_7 > C_4H_9 > C_6H_5CH_2 > C(CH_3)_3 \end{aligned}$$

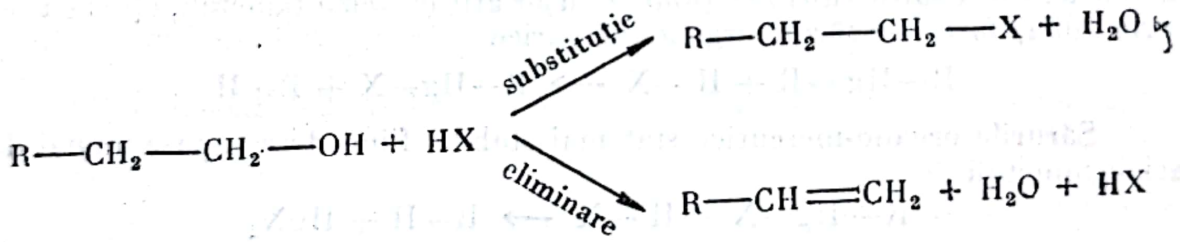
CAPITOLUL III

REACȚII DE ELIMINARE

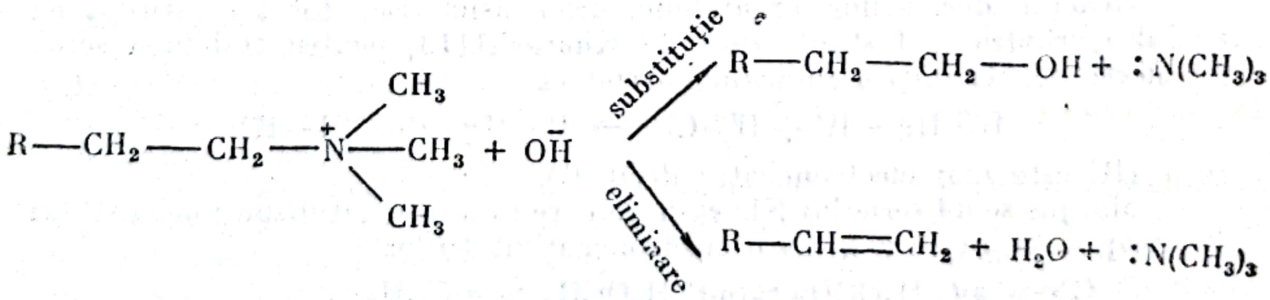
Reacțiile de substituție nucleofilă la atomul de carbon saturat sînt însoțite, în majoritatea cazurilor, de reacții de eliminare, care duc la formare de olefine. Ca exemple se pot cita reacțiile halogenurilor de alchil cu alcaliile



reacțiile alcoolilor cu acizii minerali



și descompunerea sărurilor cuaternare de amoniu

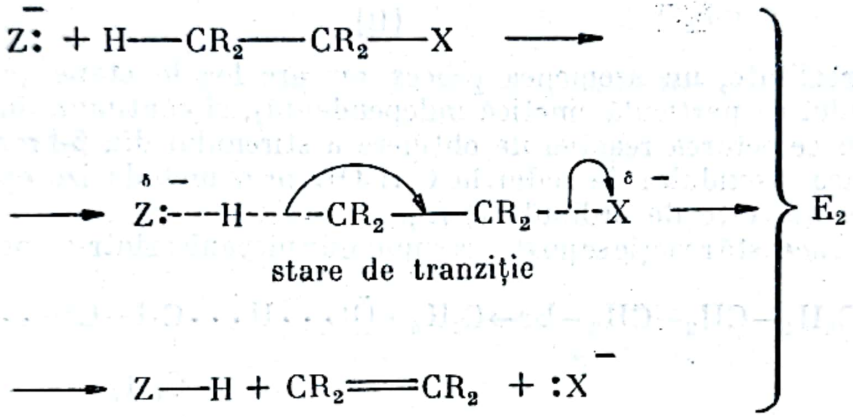


În multe cazuri, de exemplu la descompunerea sărurilor cuaternare de amoniu, eliminarea este reacția predominantă. Faptul că reacțiile de eliminare

au loc simultan cu reacţiile de substituţie nucleofilă sugerează ideea că aceste reacţii au un mecanism comun. Valabilitatea acestei ipoteze a fost confirmată prin cercetări speciale [1].

MECANISMUL BIMOLECULAR

Substituţiei bimoleculare SN2 îi corespunde eliminarea bimoleculară E2; reactantul Z care se apropie şi care are un caracter nucleofil (în speţă bazic) contribuie la eliminarea protonului, în timp ce grupa atrăgătoare de electroni X se îndepărtează simultan, împreună cu perechea de electroni (care înainte era comună)



Săgeţile curbe arată deplasările perechilor de electroni care formau înainte legăturile covalente.

În această reacţie reactantul Z şi substituentul X care se elimină nu trebuie să fie neapărat ioni negativi, după cum se arată mai jos

$$Z = H_2O;\ N(CH_3)_3;\ CH_3COO^-;\ O_2NC_6H_4O^-$$
$$C_6H_5O^-;\ OH^-;\ C_2H_5O^-;\ NH_2^-;\ CO_3^{2-}$$
$$X = -\overset{+}{N}R_3;\ -\overset{+}{P}R_3;\ -\overset{+}{S}R_2;\ -SO_2R$$
$$-Cl;\ -Br;\ -I;\ -OSO_2R;\ -OCOR$$

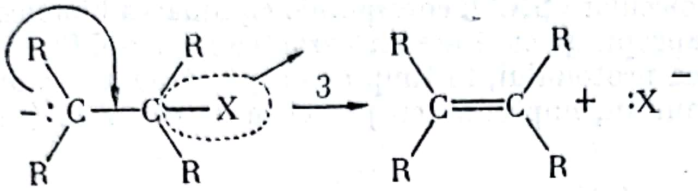
Mecanismul bimolecular E2 a fost demonstrat cinetic pentru cazurile

$$Z = HO^-;\ C_2H_5O^-$$
$$X = -\overset{+}{N}R_3;\ -\overset{+}{S}R_2;\ -Cl;\ -Br;\ -I$$

În reacţiile de eliminare de acest tip, care decurg sub influenţa reactanţilor cu caracter bazic, procesul începe prin atacul bazei asupra atomului de hidrogen din poziţia β. Ca urmare ar trebui să rezulte un carbanion intermediar

(A), din care se elimină grupa X împreună cu perechea de electroni ce forma legătura C—X, rezultînd o olefină (B)

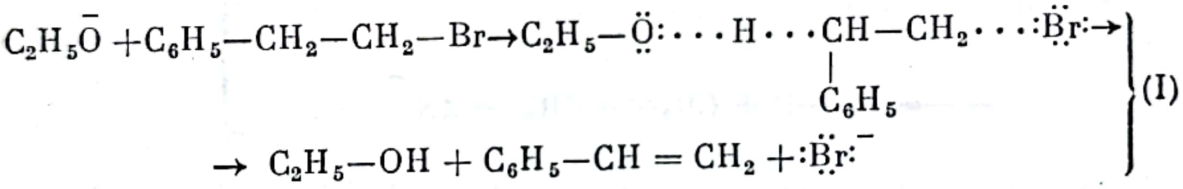
(A)



(B)

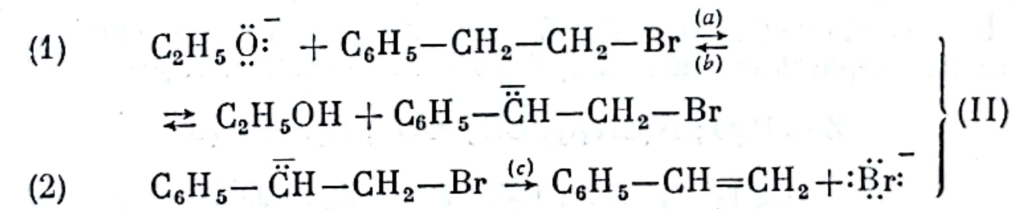
În realitate, un asemenea proces nu are loc în etape (cu formarea carbanionului ca particulă cinetică independentă), ci continuu, după cum s-a arătat prin cercetarea reacției de obținere a stirenului din β-brometilbenzen sub acțiunea etoxidului de sodiu în C_2H_5OD prin metoda izotopică (cinetic această reacție este de ordinul II) [2].

Pentru această reacție se poate presupune un mecanism într-o singură treaptă



(I)

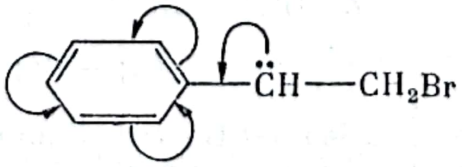
și un mecanism în două trepte



(II)

Întrucît în ultimul caz stadiul (1) ar trebui să fie reversibil, carbanionul format ar putea reacționa cu C_2H_5OH*) și ca urmare β-brometilbenzenul neintrat în reacție ar trebui să conțină deuteriu

*) O asemenea ipoteză ar fi improbabilă numai în cazul cînd reacția (*c*) ar fi mult mai rapidă, decît reacțiile (*a*) și (*b*). În cazul cercetat aceasta nu poate fi adevărat, deoarece carbanionul



este într-o anumită măsură stabilizat prin conjugarea perechii de electroni libere cu electroni π ai nucleului benzenic.

$$C_2H_5-\ddot{\underset{..}{O}}:^{-} + C_6H_5-CH_2-CH_2-Br \rightarrow$$
$$\rightarrow C_2H_5-OH + C_6H_5-\bar{\ddot{C}}H-CH_2-Br$$
$$\uparrow\downarrow \; C_2H_5OD$$
$$C_6H_5-\overset{D}{\overset{|}{C}}H-CH_2-Br + C_2H_5-\bar{\ddot{\underset{..}{O}}}:$$

Dacă însă reacţia ar decurge după mecanismul I, atunci derivatul bromurat nereacţionat nu ar trebui să conţină deuteriu.

Experienţa a arătat că după efectuarea reacţiei de eliminare a acidului bromhidric în proporţie de 50%, β-brometilbenzenul nereacţionat nu conţine deuteriu, ceea ce constituie o dovadă că reacţia decurge printr-un mecanism într-o singură treaptă E2 *).

Mulţi dintre factorii care favorizează substituţia bimoleculară SN2, contribuie şi la eliminarea bimoleculară.

Aceasta se poate înţelege făcînd o analogie formală între cele două procese

$$\left.\begin{array}{l} Z + \underset{\underset{HCR_2}{|}}{CR_2}-X \longrightarrow Z-\underset{\underset{HCR_2}{|}}{CR_2} + X \end{array}\right\} SN2$$

$$\left.\begin{array}{l} Z + H-CR_2-CR_2-X \longrightarrow Z-H + CR_2=CR_2 + \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + X \end{array}\right\} E2$$

În ambele cazuri deplasarea electronilor se produce de la Z la X, sarcinile electrice ale lui Z şi X sînt de aceeaşi natură şi suferă aceleaşi transformări, atît în reacţiile SN2, cît şi în reacţiile E2.

MECANISMUL UNIMOLECULAR

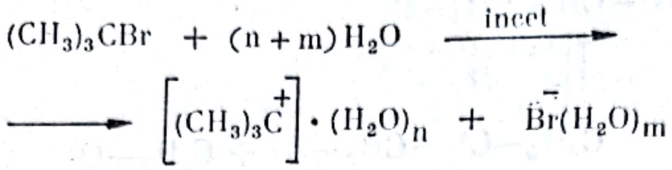
Se cunosc reacţii de eliminare care decurg independent de concentraţia ionilor hidroxil, sau a altor reactanţi bazici. Ca exemple se pot cita eliminarea acidului bromhidric din bromura de terţ-butil sau eliminarea acidului clorhidric din metildifenilclormetan. Asemenea reacţii se numesc reacţii E1.

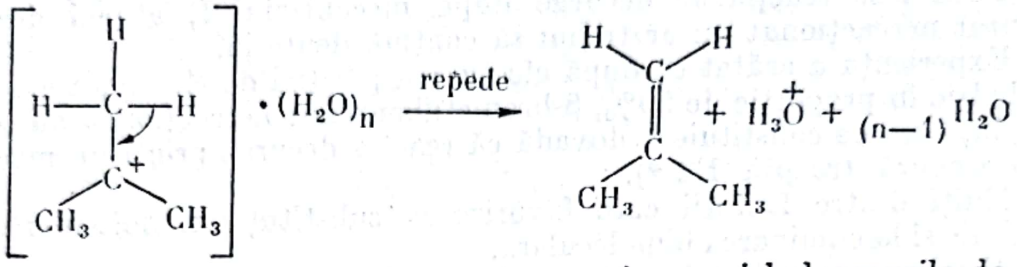
Pentru aceste reacţii s-a propus un mecanism analog cu mecanismul SN1 [3]

$$\left.\begin{array}{l} H-CR_2-CR_2-X \xrightarrow{\text{încet}} H-CR_2-\overset{+}{C}R_2 + X^{-} \\ H-CR_2-\overset{+}{C}R_2 \xrightarrow{\text{repede}} H^{+} + CR_2=CR_2 \end{array}\right\} E1$$

*) Deoarece în cazul cînd reacţiile (*a*) şi (*b*) decurg cu viteze mari în comparaţie cu reacţia (*c*) mecanismul reacţiei devine unimolecular, folosirea metodei izotopice permite să se facă disincţie între E2 şi E1.

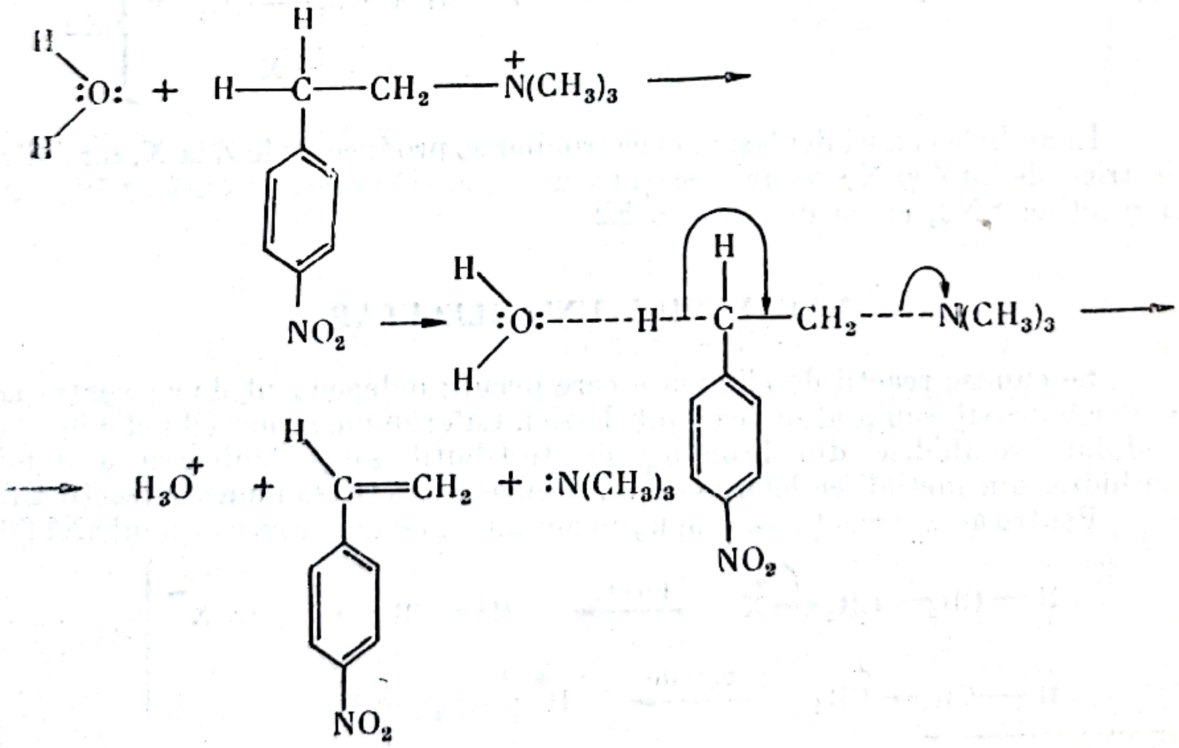
Ca și în cazul reacțiilor SN1, rolul principal îl joacă în acest caz solvatarea grupei care se elimină, de exemplu





În timp ce sărurile cuaternare de amoniu, ca și halogenurile de alchil primare și secundare reacționează de obicei după mecanismul E2, halogenurile de alchil terțiare și sărurile de sulfoniu reacționează după mecanismul E1.

Faptul că cinetica reacției indică ordinul I nu constituie o dovadă că reacția decurge după mecanismul E1. Astfel, descompunerea sării cuaternare a dimetil-β-(*p*-nitrofenil)-etilaminei în soluție apoasă este o reacție de ordinul I. Cu toate acestea, reacția decurge fără îndoială după mecanismul E2, deoarece viteza ei crește brusc la adăugarea unui reactant nucleofil mai puternic decît apa.



Factorii care favorizează decurgerea substituției nucleofile după mecanismul SN1 contribuie de obicei și la decurgerea reacțiilor de eliminare după mecanismul E1.

Datele care permit să se aprecieze că reacţia decurge după mecanismul E1 pot fi obţinute de exemplu la cercetarea comportării compuşilor respectivi în dizolvanţi neapoşi sau a hidrolizei halogenurilor de alchil care conţin halogeni diferiţi.

α-Cloretilbenzenul optic activ, dizolvat în bioxid de sulf lichid se racemizează. În acest caz viteza de racemizare nu depinde de prezenţa ionului de clor, deoarece racemizarea este rezultatul următoarei reacţii reversibile

$$C_6H_5—CHCl—CH_3 \rightleftarrows C_6H_5CH=CH_2+HCl$$

Mersul acestei reacţii a fost dovedit cu ajutorul datelor experimentale; astfel, la şederea îndelungată a α-cloretilbenzenului în bioxid de sulf lichid la 0°C, s-a constatat că amestecul de reacţie conţine, alături de compusul iniţial netransformat, şi mici cantităţi de stiren sau polistiren.

Dacă în soluţia de α-cloretilbenzen în bioxid de sulf lichid se adaugă brom, se constată formarea unei cantităţi de dibromstiren şi de clorbromstiren. Adăugarea bromului într-o soluţie de α-brometilbenzen în bioxid de sulf lichid duce la formarea cantitativă a dibromstirenului.

α-Cloretilbenzenul se racemizează mai repede în acid formic decît în bioxid de sulf lichid. La şederea îndelungată a unei soluţii concentrate de α-cloretilbenzen în acid formic se formează polistiren; acest proces se accelerează dacă prin soluţie se trece azot care antrenează acidul clorhidric.

În mod analog se comportă în aceşti dizolvanţi şi clorura de *terţ.* -butil. În acid formic ea se transformă în izobutenă şi acid clorhidric iar în prezenţa bromului, în bromizobutenă.

Aceste fapte sînt în perfectă concordanţă cu ipoteza că reacţiile de eliminare ale α-halogenoetilbenzenilor şi ale clorurii de *terţ.*-butil sînt unimoleculare.

La hidroliza halogenurilor de alchil conţinînd halogeni diferiţi după mecanismul unimolecular, mersul posibil al reacţiei (substituţie sau eliminare) nu depinde de natura anionului X, ci numai de natura radicalului R

$$H—CR_2—CR_2—X \xrightarrow{\text{încet.}} H—CR_2—\overset{+}{C}R_2 + X^-$$

$$H—CR_2—\overset{+}{C}R_2 \xrightarrow[\text{repede}]{H_2O} H—CR_2—CR_2—OH + H^+$$

$$H—CR_2—\overset{+}{C}R_2 \xrightarrow{\text{repede}} CR_2=CR_2 + H^+$$

Viteza de ionizare K_i determină viteza globală a procesului, K_1. Prin urmare $K_i = K_1 = K_{SN1} + K_{E1}$ (K_{SN1} este constanta de viteză a reacţiei de substituţie, iar K_{E1} — constanta de viteză a reacţiei de eliminare). Raportul $\frac{K_{E1}}{K_1}$ trebuie să depindă numai de natura radicalului R şi nu de natura halogenului.

Datele referitoare la hidroliza halogenurilor de *terț.*-butil și *terț.*-amil sînt reprezentate în tabela 3.1.

Tabela 3.1

Hidroliza halogenurilor de *terț.*-butil și *terț.*-amil

Derivatul halogenat	*Terț.*-butil		*Terț.*-amil	
	$K_1 \cdot 10^5$	K_{E1}/K_1	$K_1 \cdot 10^5$	K_{E1}/K_1
Clorură	0,854	0,168	1,50	0,333
Bromură	37,2	0,126	58,3	0,262
Iodură	90,1	0,129	174	0,260

La trecerea de la clorură la bromură și apoi la iodură, viteza globală a reacției crește de 30—130 de ori, în timp ce raportul K_{E1}/K_1 rămîne mai mult sau mai puțin constant. Și aceste date confirmă ipoteza că sensul reacției se determină după separarea radicalului alchil de atomul de halogen.

Raportul între reacțiile de substituție și reacțiile de eliminare, care au loc atît după mecanismul bimolecular, cît și după cel unimolecular este influențat de o serie de factori (concentrația bazei, proprietățile bazice ale reactantului, polaritatea dizolvantului).

FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ RAPORTUL ÎNTRE REACȚIILE DE SUBSTITUȚIE ȘI REACȚIILE DE ELIMINARE

Concentrația bazei. Deoarece vitezele reacțiilor E1 și SN1 nu depind de bază, scăderea concentrației acesteia face ca aceste reacții să devină dominante, deoarece micșorarea concentrației bazei reduce viteza reacțiilor de ordinul II (E2 și SN2).

În reacțiile de ordinul I, presupunîndu-se că carbocationul se descompune parțial înainte de a se ciocni cu reactantul anionic, raportul între viteza de eliminare și viteza globală a reacției, E1/E1 + SN1 trebuie să depindă de structura carbocationului și să fie independent de concentrația bazei. Această ipoteză a fost confirmată experimental.

La creșterea concentrației bazei încep să predomine reacțiile de ordinul II. Procentul de olefină formată este din nou aproape constant, deoarece raportul între produșii de reacție va depinde de raportul între vitezele respective de formare a acestor produși.

După cum se vede din ecuația de mai jos, pentru reacțiile de ordinul II acest raport rămîne constant.

$$\frac{\text{cantitatea de olefină}}{\text{cantitatea de olefină + cantitatea de produs de substituție}} = \frac{\text{viteza de formare a olefinei}}{\text{viteza de formare a olefinei + viteza de substituție}} =$$

$$= \frac{K_E[RX]\,[OH]}{K_E[RX]\,[OH] + K_S[RX]\,[OH]} = \frac{K_E}{K_E + K_S} = K,$$

unde K_E este constanta vitezei de eliminare iar K_S — constanta vitezei de substituție.

Scanned with OKEN Scanner

De aici rezultă că modificarea concentrației reactantului bazic poate deplasa mecanismul de reacție fie spre E1-SN1, fie spre E2-SN2, dar în limitele unuia și aceluiași ordin cinetic de reacție raportul între produșii de reacție nu depinde de concentrația reactantului.

Legătura între cantitatea relativă de olefină formată și concentrația reactantului nucleofil puternic este reprezentată în figura 3.1.

Raporturile cantitative reprezentate în figura 3.1 sînt date în tabela 3.2.

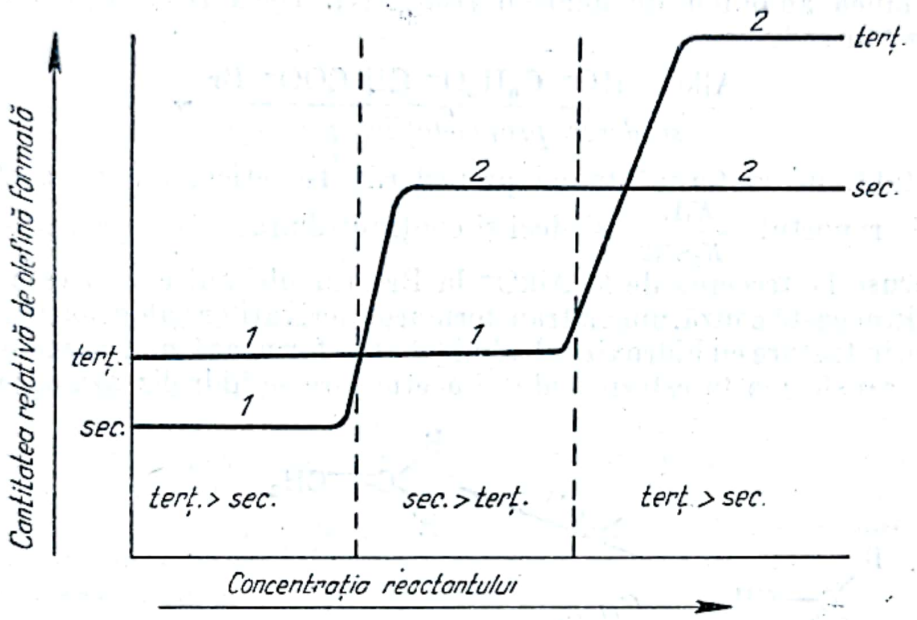


Fig. 3.1. — Relația între cantitatea relativă de olefină formată și concentrația reactantului nucleofil puternic. Cifrele de pe curbă arată ordinul cinetic al reacției; *terț.*-halogenură de alchil terțiară; *sec.*-halogenură de alchil secundară.

Tabela 3.2

Cantitatea de olefină formată din bromura de izopropil și bromura de *terț.*-butil în soluție neutră și alcalină la 55 °C

$[C_2H_5ONa]$	Soluție neutră	0,05 N	2,00 N
Ordinul cinetic	I	mixt	II
Izopropil : olefină	3 %	71 %	79 %
Terț.-butil : olefină	27 %	34 %	93 %

Proprietățile bazice ale reactantului. După cum se vede din materialul expus în paragraful precedent, creșterea concentrației reactantului nucleofil contribuie atît la modificarea mecanismului reacțiilor de substituție, cît și al celor de eliminare, transformîndu-l din unimolecular în bimolecular. Același gen de modificare a mecanismului se observă și la înlocuirea reactanților nucleofili slabi prin reactanți mai puternici. Dar la trecerea de la un reactant nucleofil mai slab la unul mai puternic raportul între vitezele reacțiilor de eliminare și de substituție $K = \frac{K_1E_2}{K_2SN2}$ nu rămîne constant. Aceasta se explică prin faptul

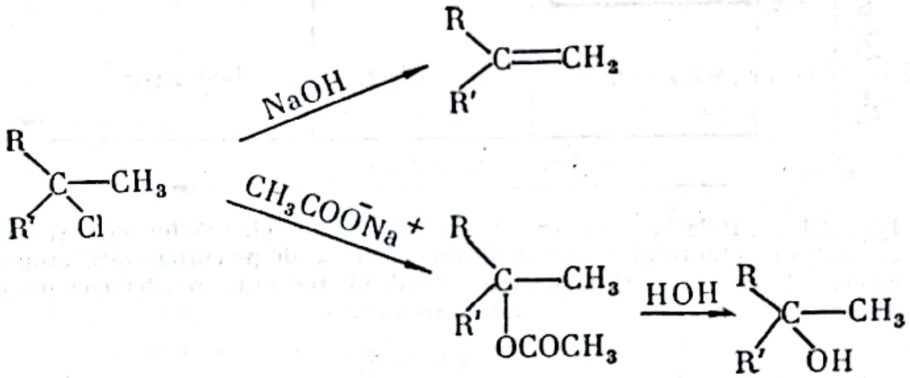
că în reacțiile de eliminare reactantul nucleofil acționează direct asupra atomului de hidrogen, pe cînd în reacțiile de substituție el acționează asupra atomului de carbon; nu se constată însă un paralelism în acțiunea reactantului asupra C și H.

Astfel, anionii de halogen nu acționează practic de loc ca reactanți nucleofili asupra hidrogenului, dar acționează asupra carbonului în reacțiile SN2, ceea ce se confirmă prin racemizarea derivaților halogenați optic activi sub acțiunea anionilor de halogen respectivi. Dacă reactanții nucleofili se utilizează în ordinea

$$\underset{\text{scăderea proprietăților nucleofile}}{\overset{\text{AlkO}^-\ \ \text{HO}^-\ \ \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-\ \ \text{CH}_3\text{COO}^-\ \ \text{Br}^-}{\longrightarrow}}$$

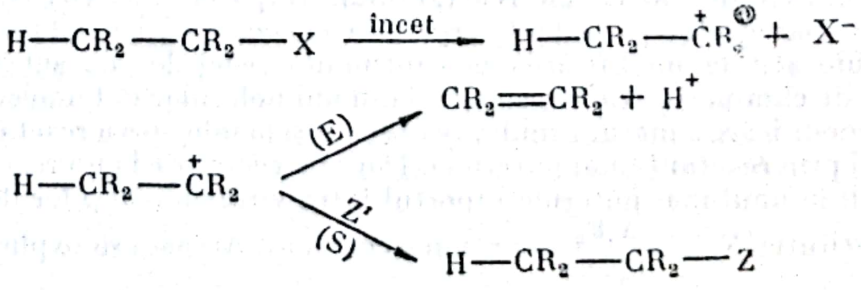
se constată, în conformitate cu prevederile teoretice, că în reacția bimoleculară raportul $\frac{K_1\text{E2}}{K_2\text{SN2}}$ și deci și conținutul procentual de olefină formată scade brusc la trecerea de la AlkO^- la Br^- (în ultimul caz el este nul).

Din această cauză, uneori transformarea derivaților halogenați în alcooli nu se face prin tratare cu hidroxizi alcalini (cînd se formează mai cu seamă olefine), ci ei se transformă în esterii acidului acetic care se hidrolizează apoi la alcooli



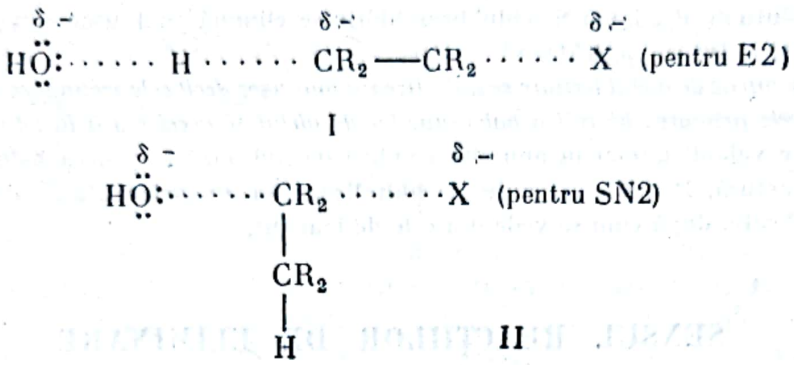
Polaritatea dizolvantului. Înlocuirea unui dizolvant cu alt dizolvant, avînd o putere de ionizare mai mare, contribuie, ca și în cazul reacțiilor de substituție, la modificarea mecanismului reacțiilor de eliminare, transformîndu-l din E2 în E1.

În cazul proceselor unimoleculare raportul între reacțiile de eliminare și de substituție $\frac{\text{E}}{\text{S}}$ nu depinde de natura dizolvantului și este determinat mai cu seamă de structura cationului ce se formează în prima etapă, lentă a reacției



Un tablou mult mai complex se constată în cazul reacțiilor bimoleculare, unde raportul E/S depinde de puterea de ionizare a dizolvantului.

În aceste cazuri E/S va fi determinat de raportul energiilor de activare ale celor doi complecși activați corespunzători



Starea de tranziție II se deosebește de starea de tranziție I prin aceea că sarcina negativă în II este mai puțin dispersată (ea se află la atomii O și X).

Deși creșterea puterii de ionizare a dizolvantului va încetini atît reacția E2, cît și reacția SN2, aceasta din urmă va fi încetinită în măsură mai mică, deoarece în cazul general dizolvanții polari favorizează dispersarea și formarea sarcinilor localizate.

Dimpotrivă, în cazul unui dizolvant cu putere de ionizare mai mică se creează condiții mai favorabile pentru formarea stării de tranziție I și deci pentru formarea olefinei.

Pe baza celor expuse mai sus se poate înțelege de ce la obținerea olefinelor din halogenurile de alchil trebuie folosită o soluție alcoolică de alcalii, și nu apoasă (alcoolul este mai puțin polar decît apa).

Al doilea motiv de creștere a conținutului de olefină în produșii de reacție constă în aceea că ionul $C_2H_5O^-$ este mai nucleofil decît OH^-.

Prin urmare, în cazul general raportul $\frac{E}{S}$ este determinat de o relație complexă între patru mecanisme posibile (SN1, E1, SN2, E2); prevederea rezultatelor este în acest caz o problemă dificilă. În unele cazuri însă lucrurile se pot simplifica. Astfel, la efectuarea reacțiilor în soluții acide, care favorizează reacțiile unimoleculare, se reușește uneori să se reducă numărul factorilor la doi — constantele de viteză ale reacțiilor SN1 și E1. De exemplu, în soluțiile apoase-alcoolice acidulate de 2-bromoctan proporția în care se produc reacțiile bimoleculare este neglijabilă, reacția SN1 se produce în proporție de 90,3%, iar E1, în proporție de 9,7%.

Se poate de asemenea prevedea acțiunea simplificatoare a soluțiilor puternic alcaline care favorizează reacțiile bimoleculare.

Evident că importanța cea mai mare o are structura produșilor cercetați. Variind structura se poate realiza predominarea fie a mecanismului unimolecular, fie a celui bimolecular.

Trebuie menționat că în multe manuale de chimie organică se susține uneori că halogenurile de alchil se hidrolizează ușor și elimină ușor hidracidul, ceea ce în cazul general nu este adevărat.

Menționăm următoarele două exemple:

1. *Eliminarea hidracizilor din derivații halogenați secundari, sub acțiunea alcaliilor, se produce mai ușor decît din cei primari iar derivații halogenați terțiari elimină hidracidul mai ușor decît cei secundari.*

Acest lucru este adevărat numai pentru anumite concentrații de alcalii. De exemplu, sub acțiunea unei soluții de alcalii 0,5 N acidul bromhidric se elimină mai ușor din $(CH_3)_2-CH-Br$ decît din $(CH_3)_3C-Br$ (v. p. 171).

2. *Halogenurile de alchil terțiare se hidrolizează mai ușor decît cele secundare iar cele secundare mai ușor decît cele primare; hidroliza halogenurilor de alchil se accelerează la adăugarea alcaliilor.* Acest lucru este valabil numai în anumite condiții de hidroliză și pentru halogenuri de alchil cu anumită structură. Regulile generale ale hidrolizei (sau, în general, ale solvolizei) sînt însă mult mai complicate, după cum se vede din cele de mai sus.

SENSUL REACȚIILOR DE ELIMINARE

Foarte importantă este problema factorilor care determină sensul reacțiilor de eliminare, în cazurile cînd se pot forma olefine cu structuri diferite, de exemplu

$$R-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-CH_2R' \begin{cases} \nearrow\ R-CH=CH-CH_2-R' + HX \\ \searrow\ R-CH_2-CH=CH-R' + HX \end{cases}$$

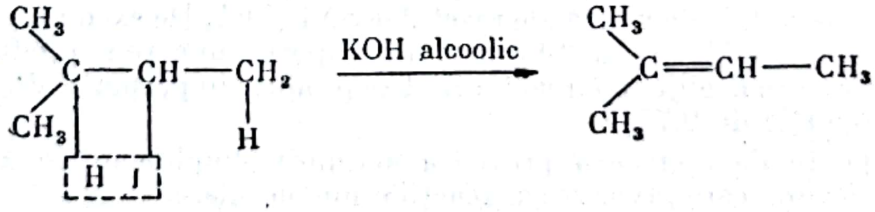
Există două reguli empirice care determină sensul preferențial al reacțiilor de eliminare — regula lui Zaițev și regula lui Hofmann.

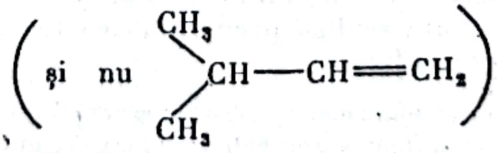
Regula lui Zaițev. *La eliminarea hidracizilor din halogenurile de alchil, hidrogenul se elimină de la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen.*

Această regulă poate fi formulată și în alt mod.

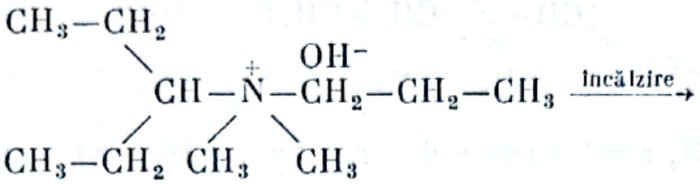
La transformarea unei halogenuri de alchil în olefină, din cele două olefine posibile se formează aceea care este substituită cu cel mai mare număr de grupe alchil la dubla legătură.

Această regulă poate fi ilustrată prin următorul exemplu





Regula lui Hofmann. *La descompunerea bazelor cuaternare de amoniu se formează acea olefină, în care atomii de carbon nesaturați sînt legați de numărul cel mai mic posibil de grupe alchil (olefina cea mai puțin alchilată)*



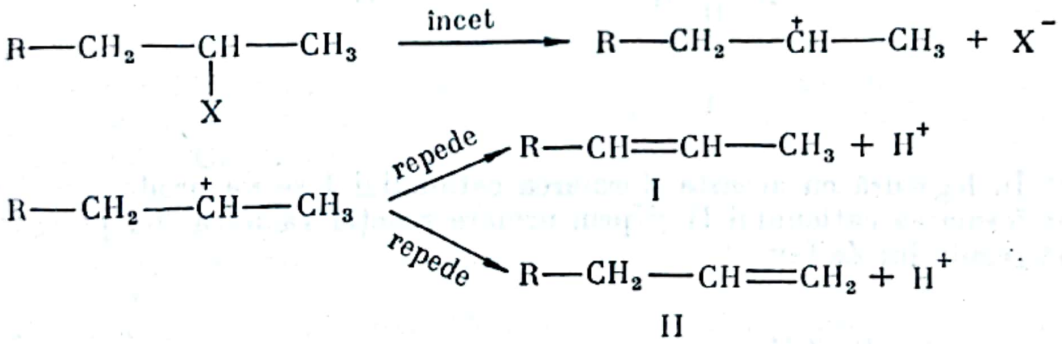
$$\longrightarrow (CH_3CH_2)_2\ CHN(CH_3)_2 + CH_2=CH-CH_3 + H_2O$$

Controlul experimental al celor două reguli a arătat că regula lui Zaițev este valabilă pentru reacțiile care au loc după mecanismele E2 și E1, în timp ce regula lui Hofmann este valabilă numai pentru reacțiile ce au loc după mecanismul E2. Descompunerea bazelor cuaternare de amoniu după mecanismul E1 are loc după regula lui Zaițev.

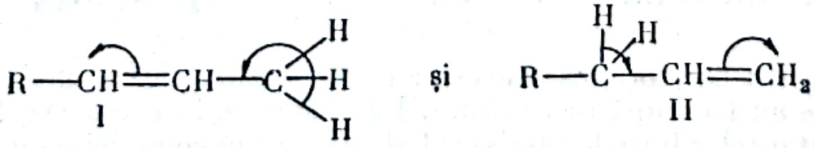
Prin urmare regula lui Zaițev are un caracter mai general.

Din punct de vedere teoretic cele două reguli pot fi interpretate în modul următor.

În cazul reacțiilor de eliminare a hidracizilor, care au loc după mecanismul E1, de exemplu din compusul $R-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-CH_3$, se pot forma două olefine

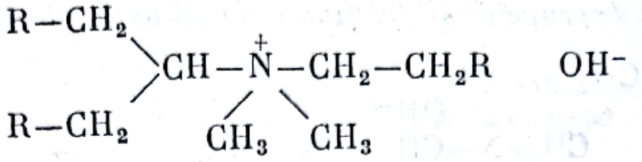


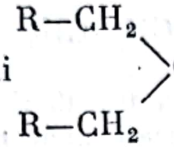
Deoarece olefina I este stabilizată în măsură mai mare prin conjugarea legăturilor H—C și C=C decît olefina II (în olefina I se conjugă cu dubla legătură cel puțin trei legături C—H, pe cînd în olefina II se conjugă numai două legături C—H) ea are energie mai mică



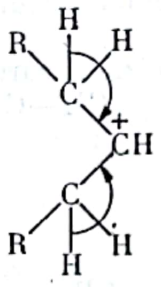
De aici rezultă că se va produce preferențial reacția de formare a olefinei I care este mai avantajoasă din punct de vedere termodinamic.

La descompunerea bazelor cuaternare de amoniu de tipul general

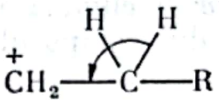


după mecanismul E1, reacția poate decurge formal în două sensuri: cu formarea cationului  (I) și a cationului $\overset{+}{C}H_2-CH_2-R$ (II).

Cationul I va avea energie mai mică, deoarece sarcina lui pozitivă este mai dispersată datorită interacțiunii ei cu electronii σ ai legăturilor α-C—H

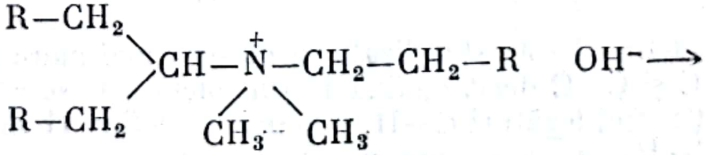


I



II

În legătură cu aceasta, formarea cationului I se va produce mai ușor decît formarea cationului II și prin urmare reacția va avea loc preferențial după regula lui Zaițev

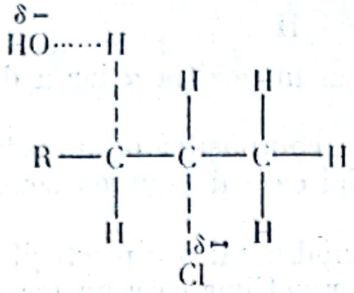


$$\longrightarrow R-CH=CH-CH_2-R + R-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 + H_2O$$

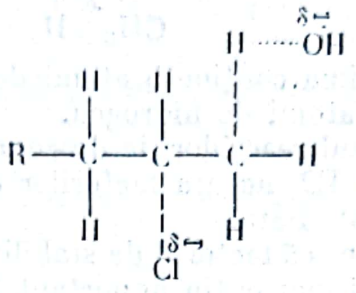
Interpretarea teoretică a acestor reguli se complică atunci cînd reacțiile de eliminare au loc după mecanismul E2, deoarece în acest caz, în funcție de natura substanțelor inițiale (derivați halogenați sau compuși oniu) se formează olefine diferite.

Mai simplă este interpretarea teoretică a regulii lui Zaițev.

La eliminarea hidracidului dintr-un derivat halogenat de tipul $R-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ după mecanismul E2 sînt posibile două stări de tranziție

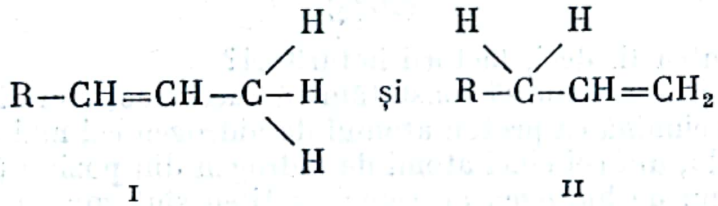


I



II

Deoarece nu există motive să se considere că energiile stărilor I și II se deosebesc prea mult una de alta, este natural să se presupună că sensul reacției de eliminare va fi determinat de factorul termodinamic — energia olefinelor ce se formează

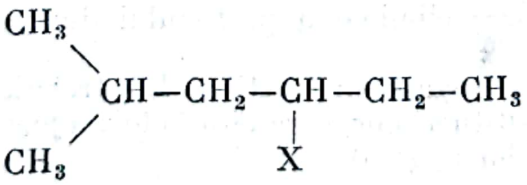


I II

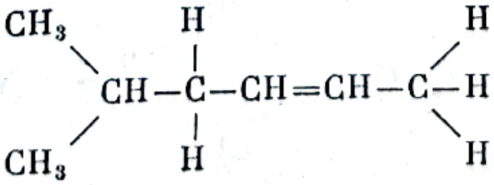
Este ușor de văzut că olefina I are energie mai mică, de unde rezultă că tocmai această olefină se va obține de preferință din derivatul halogenat de tipul general $R-CH_2-CHX-CH_3$.

Astfel, pe baza materialului expus se poate formula următoarea regulă generală: *la eliminarea hidracidului din halogenurile de alchil trebuie să se formeze acele olefine care conțin cel mai mare număr de atomi de hidrogen în poziția α față de dubla legătură.*

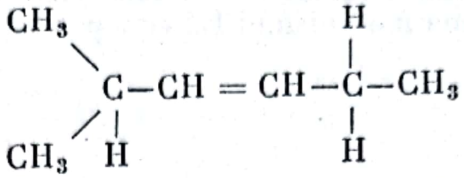
De exemplu, la eliminarea HX din derivatul halogenat



este de așteptat că se va forma mai ușor olefina



decît olefina



deoarece prima conține 5 atomi de hidrogen în poziția α iar a doua conține numai trei atomi de hidrogen.

În cazul reacțiilor de descompunere a compușilor oniu, avînd loc după mecanismul E2, natura factorilor electronici care determină sensul reacțiilor este puțin studiată.

Evident că factorul de stabilitate termodinamică a produșilor de reacție joacă un rol mai puțin important în cazul reacțiilor care au loc după regula lui Hofmann, deoarece se formează în special olefina mai puțin stabilă, de exemplu [4a]

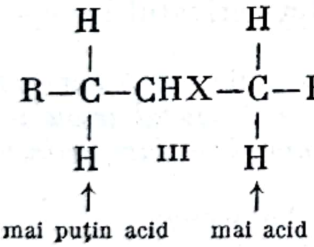
$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{+}{S}(CH_3)_2 \xrightarrow{C_2H_5O^-} CH_3-CH_2-CH=CH_2 + \underset{(74\%)}{}$$

$$+CH_3-CH=CH-CH_3 \quad (26\%)$$

Care ar putea fi, deci, factorii hotărîtori?

În primul rînd trebuie să constatăm că dacă reacția are loc după regula lui Hofmann se elimină ca proton atomul de hidrogen cel mai acid.

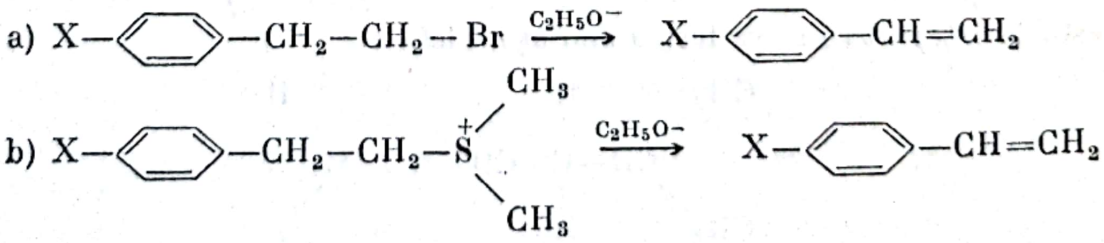
De exemplu, din cei cinci atomi de hidrogen din poziția β a compusului III, cei doi atomi de hidrogen ai grupei metilen sînt mult mai puțin acizi, datorită efectului inductiv respingător de electroni al grupei alchil R



III [R= alchil, $X = \overset{+}{N}(CH_3)_3$, $\overset{+}{S}(CH_3)_2$]

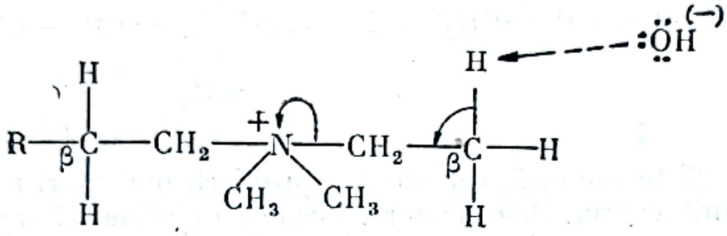
Din această cauză, eliminarea protonului din grupa metil este mai favorizată.

Pentru a lămuri mecanismul reacțiilor E2, trebuie să se țină seama de efectul inductiv al substituenților, care fără îndoială joacă aici rolul hotărîtor. Astfel, în cazul reacțiilor a) și b)



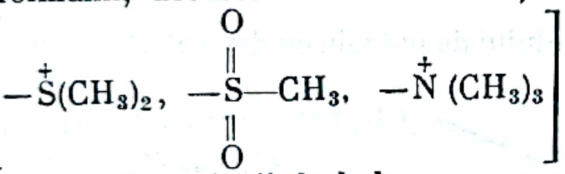
s-a găsit [4b] că constantele de viteză sînt corelate cu valorile constantelor σ ale lui Hammett pentru substituenții X (aceste constante sînt o măsură a proprietăților donoare de electroni ale acestor substituenți). S-a constatat că reacția b) este mai sensibilă ($\rho = 2{,}7$) la influențe polare decît reacția a) pentru care s-a găsit $\rho = 2{,}1$ [4b]. Diferența între valorile lui ρ este însă prea mică pentru a se putea trage concluzia că din totalitatea factorilor (de conjugare și sterici) care influențează reacția, rolul efectului inductiv trebuie să fie hotărîtor pentru reacțiile compușilor de sulfoniu b) și să nu aibă influență tot atît de mare asupra reacțiilor bromurilor de alchil a).

Probabil că în acest caz joacă un rol important și împiedicările sterice. În cazul general, atacul se produce asupra poziției β, mai puțin împiedicată steric, de exemplu



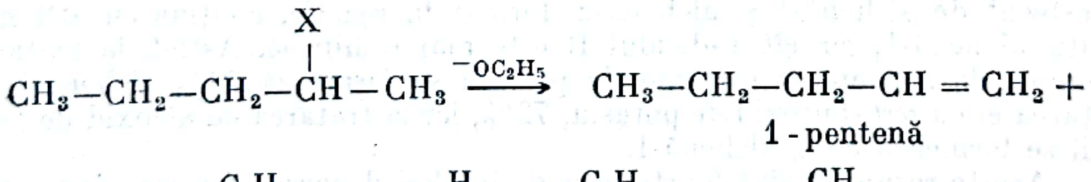
Ca urmare se formează olefina cel mai puțin alchilată, în conformitate cu regula lui Hofmann.

Factorii sterici se manifestă mai puternic în reacțiile E2 după Hofmann, deoarece în aceste reacții de eliminare grupele care se elimină

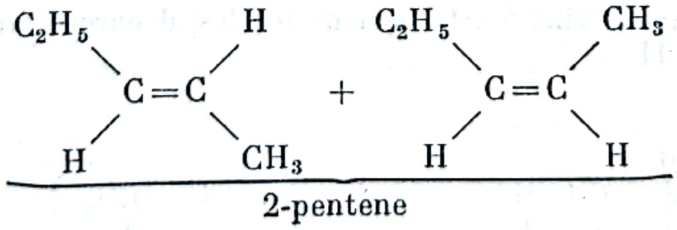


sînt fără îndoială mai voluminoase, în comparație cu ionii de halogen care se elimină în reacțiile lui Zaițev.

Rolul acestui factor se confirmă de exemplu prin faptul că în reacțiile E2 ale pentanilor substituiți (în poziția 2), proporția de „produs Hofmann" în amestecul de olefine format crește cu dimensiunile grupei X, care se elimină [4c]



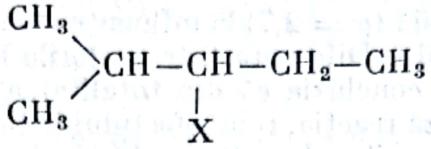
1-pentenă



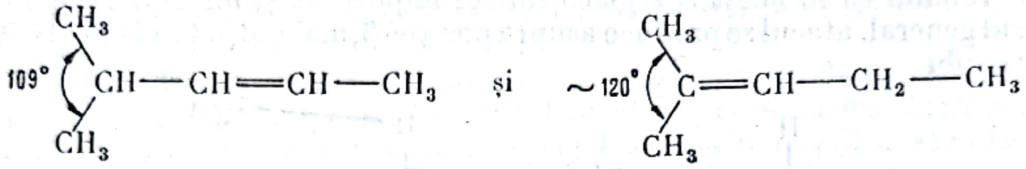
2-pentene

X =	Br,	$\overset{+}{S}(CH_3)_2$,	SO_2CH_3,	$\overset{+}{N}(CH_3)_3$
$\frac{\text{1-pentenă}}{\text{2-pentenă}}$ =	0,45	6,7	7,7	50

Împiedicările sterice joacă, probabil, de multe ori un rol important și în reacțiile de eliminare ale halogenurilor de alchil. De exemplu, la eliminarea hidracidului din compusul



din cele două olefine formate

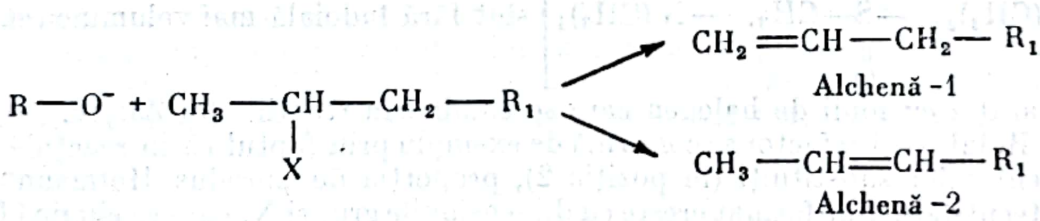


I și II

olefina I va fi mai tensionată, din cauza apropierii mai mari a grupelor metil care au un anumit volum. Prin urmare, formarea olefinei II trebuie să se producă în acest caz mai ușor, din cauza influenței coordonate a factorilor electronici și sterici.

Pe de altă parte, sensul reacțiilor de eliminare bimoleculară este puternic influențat de împiedicările sterice care apar datorită structurii reactantului nucleofil ce atacă molecula [5].

De exemplu, la interacțiunea alcoxidului de potasiu cu derivații halogenați

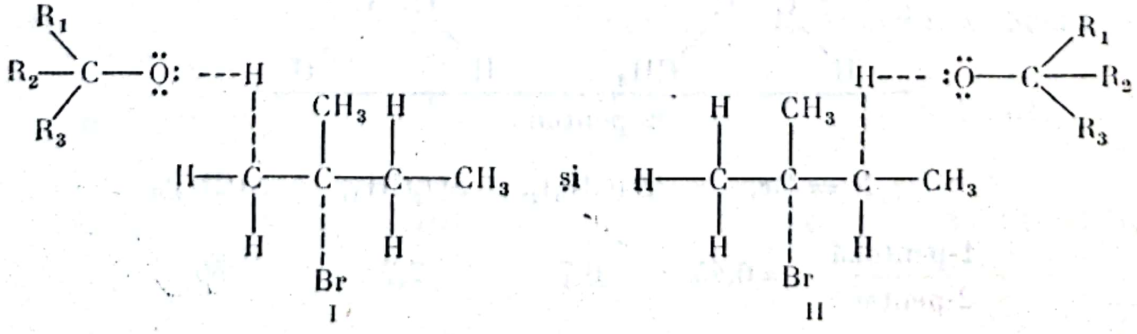


Alchenă -1

Alchenă -2

amestecul de alchenă-1 și alchenă-2, format în reacție, conține cu atît mai multă alchenă-1, cu cît radicalul R este mai ramificat. Astfel, la tratarea bromurii de *terț.*-amil cu etoxid de potasiu se formează 29% alchenă-1, la tratarea ei cu *terț.*-butoxid de potasiu, 72%, iar la tratarea cu alcoxid de *terț.*-amil se formează 89% alchenă-1.

Aceste rezultate sînt foarte ușor de înțeles, deoarece din cele două stări de tranziție I și II

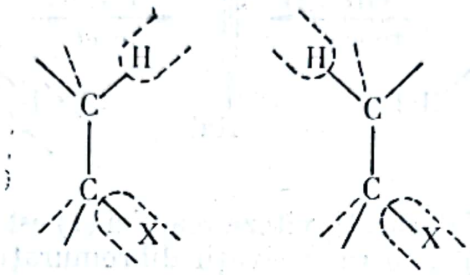


I și II

pe măsura creșterii volumului ionului alcoxid, starea de tranziție II se va realiza mai greu și procentul de alchenă-2 va scădea. Prin urmare, din cauza împiedicărilor sterice, în cazul reactanților nucleofili avînd un schelet de atomi de carbon puternic ramificat, eliminarea bimoleculară a hidracizilor din halogenurile de alchil se va produce contrar regulii lui Zaițev.

STEREOCHIMIA REACȚIILOR DE ELIMINARE

La compușii saturați, reacțiile de eliminare se pot produce teoretic atît în pozițiile cis, cît și în pozițiile trans



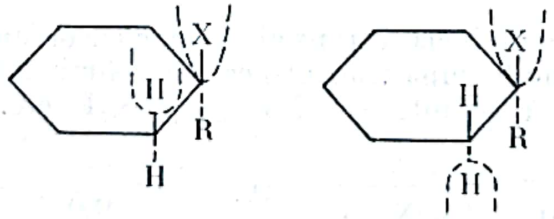
Eliminare cis Eliminare trans

Din cauza rotației libere în jurul legăturii C—C din compușii aciclici, pe cale experimentală directă nu se poate stabili care este în realitate stereochimia reacțiilor de eliminare.

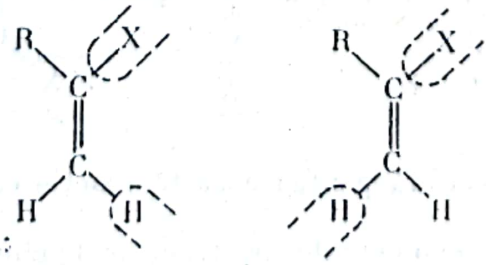
Aceasta se poate face însă în cazul compușilor aliciclici, unde rotația liberă este împiedicată.

În cele ce urmează se vor cerceta, alături de reacțiile de eliminare ale compușilor aliciclici saturați, și reacțiile de eliminare ale compușilor olefinici, care duc la rezultate analoge, dar decurg, probabil, după un mecanism diferit.

La producerea reacțiilor de eliminare în cazul compușilor aliciclici sau olefinici, în care rotația liberă în jurul legăturii C—C este împiedicată, din punct de vedere steric aceste reacții pot avea loc în două moduri



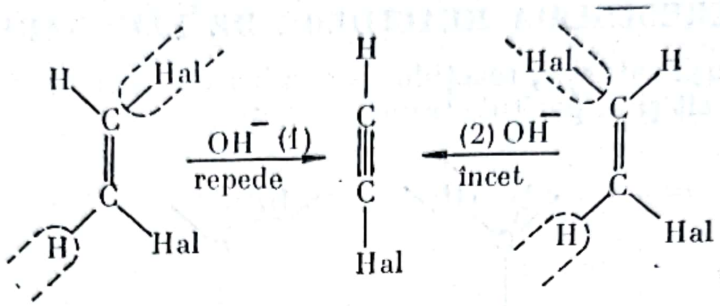
Eliminare cis Eliminare trans



Eliminare cis Eliminare trans

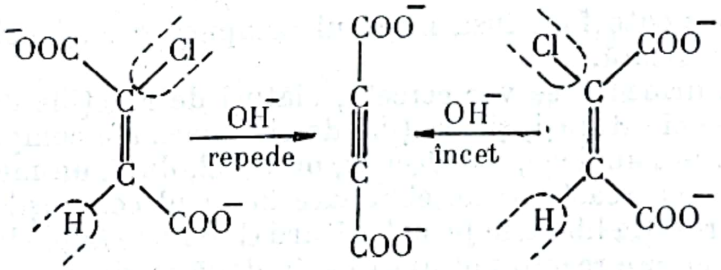
Materialul experimental existent arată că eliminarea trans se produce mai ușor, decît eliminarea cis.

Astfel, în cazul cel mai simplu al dihalogenoetilenelor izomere, sub influența soluției alcoolice de baze formele trans elimină hidracidul mult mai repede decît formele cis

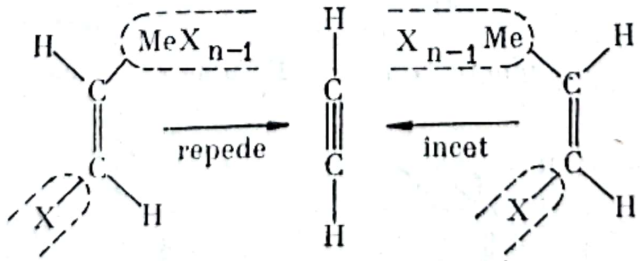


Pentru derivații diclorurați, viteza reacției (1) este de 20 de ori mai mare, decît viteza reacției (2), pentru derivații dibromurați ea este de 135 de ori mai mare, iar pentru cei diiodurați este de 200 de ori mai mare [6].

Acidul clorfumaric se transformă sub acțiunea bazelor în acidul acetilendicarboxilic de 50 de ori mai repede decît acidul clormaleic



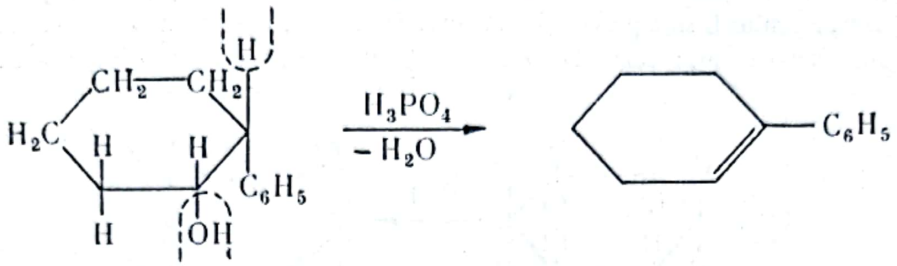
Se știe [7] că izomerii cis și trans ai compușilor organometalici clorvinilici se deosebesc foarte mult după ușurința cu care elimină halogenura metalică (sub acțiunea unor reactanți ca $Na_2S_2O_3$, NaI etc. care leagă halogenura metalică)

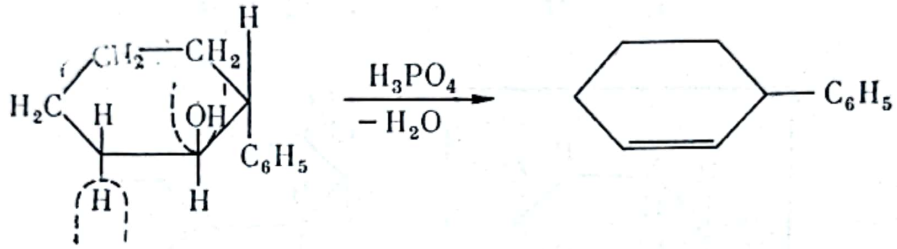


Izomerii trans necesită pentru această reacție condiții mult mai puțin energice.

Ușurința mai mare cu care decurg reacțiile de eliminare trans este caracteristică pentru seria aliciclică.

Astfel, de pildă, atomul de hidrogen terțiar din 1-fenil-2-ciclohexanol se elimină sub acțiunea acidului fosforic numai atunci cînd el se află în poziția trans față de grupa hidroxil



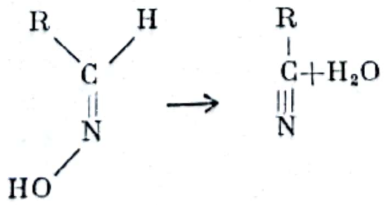


În al doilea caz atomul de hidrogen terțiar, care se află în poziția cis față de grupa hidroxil nu se elimină, cu toate că această reacție ar duce la formarea fenilciclohexenei stabile, în care dubla legătură este conjugată cu nucleul benzenic*).

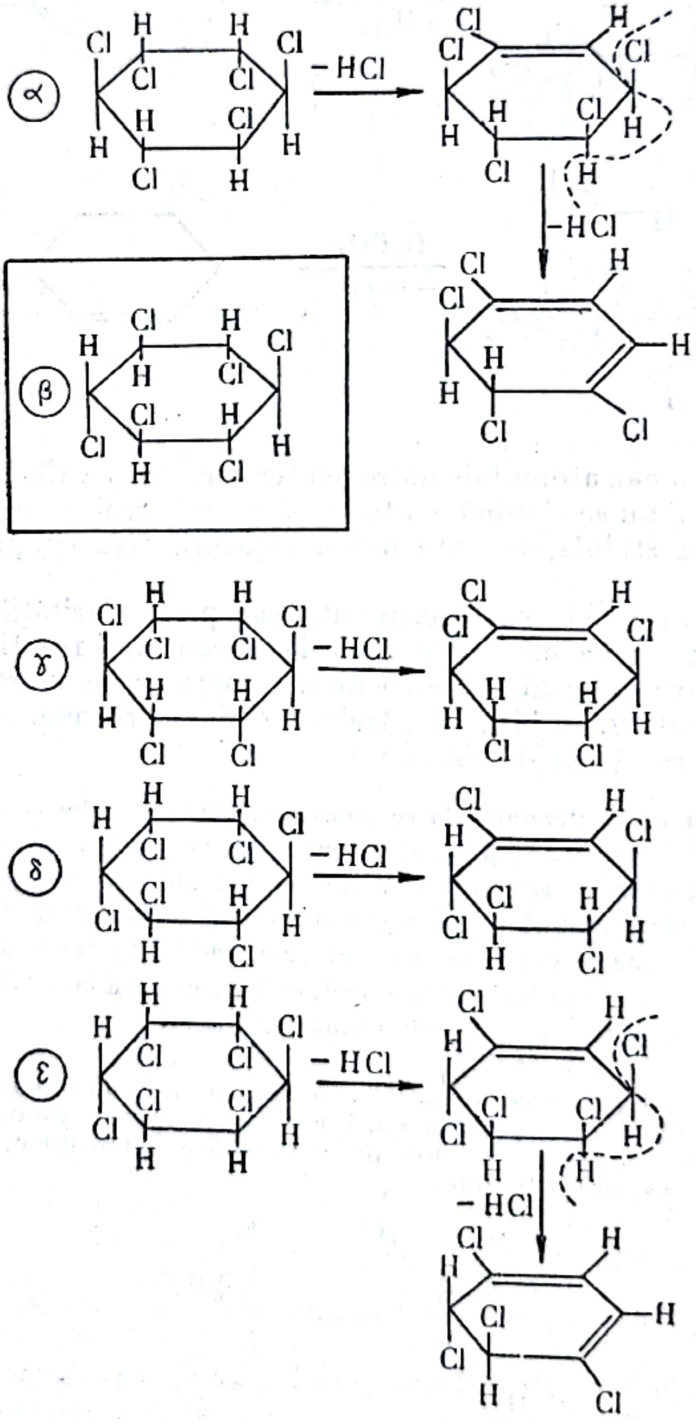
Este natural să se presupună că particularitățile stereochimice menționate mai sus trebuie să depindă de mecanismul reacțiilor de eliminare și că regulile care determină stereochimia reacțiilor de substituție la atomul de carbon saturat (v. p. 118, 122) trebuie să fie într-o măsură oarecare valabile și în cazul reacțiilor de eliminare.

S-au obținut date interesante la cercetarea eliminării acidului clorhidric din hexaclorciclohexanii izomeri sub influența bazelor în soluție alcoolică apoasă de 80%. S-a constatat că la cei trei izomeri, care conțin atomii de H și Cl învecinați în poziția trans, reacția de eliminare bimoleculară se produce ușor. În cazul izomerului β, în care atomii de H și Cl învecinați se află în poziția cis, eliminarea se produce mult mai greu (de 7000—24 000 de ori mai încet decît la ceilalți izomeri); acest lucru arată în mod cert, că la izomerul β nu sînt îndeplinite condițiile stereochimice de decurgere a reacțiilor de eliminare.

*) Eliminarea trans se produce mai ușor nu numai atunci cînd atomii sau grupele de atomi se elimină de la doi atomi de carbon vecini. Un tablou analog se constată, de exemplu, și în cazul compușilor azotați. Astfel eliminarea apei din aldoxime se produce ușor numai atunci cînd grupele H și OH se află în poziția trans



Cercetarea cinetică a cinci izomeri ai hexaclorciclohexanului (α, β, γ, δ, ε), ale căror formule sînt date mai jos a arătat că pentru izomerii α, β și ε stadiul determinant de viteză este eliminarea primei molecule de acid clorhidric, în timp ce pentru izomerii γ și δ, atît eliminarea primei molecule de HCl, cît și a celei de-a doua decurge cu viteză măsurabilă; aceasta permite izolarea pentaclorciclohexenelor formate intermediar. Toate reacțiile studiate, printre care și reacția lentă a izomerului β sînt procese de ordinul II, a căror energie de activare este egală cu 19—21 kcal/mol, cu excepția cazului izomerului β, unde ea este egală cu 31—32 kcal/mol.



Creșterea energiei de activare cu 11—12 kcal/mol este probabil în legătură cu faptul că în acest caz se produce inițial eliminarea unui proton, cu formarea unui anion cinetic independent.

Aceasta s-a demonstrat prin efectuarea reacției pînă la o conversie de 50% într-un dizolvant deuterat; s-a constatat că izomerul β nereacționat este în parte deuterat [6a], [6b].

Energiile de activare (în kcal/mol) ale reacțiilor de eliminare a acidului clorhidric din hexaclorciclohexan, sub influența alcaliilor, în alcool etilic apos.

Structura izomerului: pozițiile atomilor Cl cis	1,2,4	1,3,5	1,4	1,3	1,2,3
Stadiul reacției	1	1	1 , 2	1 , 2	1
În C_2H_5OH 90%	19,0	32,3	20,4;20,1	21,6; 21,1	—
În C_2H_5OH 80%	18,5	31,0	(20,6)	— —	21,4

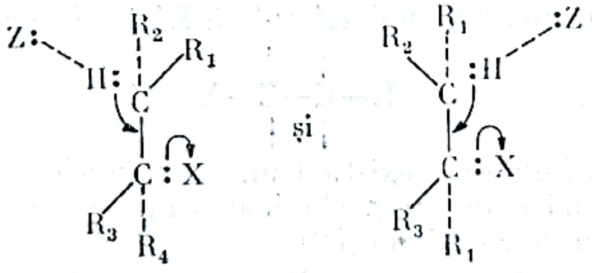
Faptul că la eliminarea acidului clorhidric se constată numai la doi dintre izomeri două stadii care controlează viteza procesului poate fi înțeles dacă se admite că eliminarea trans de ordinul II cu participarea atomului de clor alilic decurge mult mai repede decît la participarea atomului de clor obișnuit al grupei alchil.

Lăsînd la o parte mecanismul eliminării acidului clorhidric din izomerul β, care nu este încă pe deplin lămurit, este ușor de văzut că în cazul izomerilor α și ε eliminarea celei de-a doua molecule de HCl are loc cu participarea atomului de clor alilic (repede), iar în cazul izomerilor γ și δ are loc cu participarea atomului de clor alchilic (lent). De aici apare în cel din urmă caz o a doua etapă a reacției, determinantă de viteză.

Din datele experimentale existente asupra reacțiilor de eliminare rezultă următoarea regulă: *dacă reacția are loc după mecanismul bimolecular (E2) se produce eliminarea trans.*

Această regulă poate fi explicată teoretic pe baza cercetării stărilor de tranziție respective.

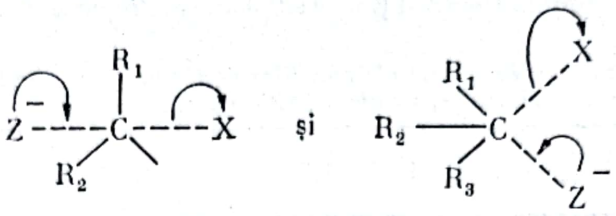
Pentru sistemele cu rotație liberă în jurul legăturii C—C este posibilă apariția a două stări de tranziție



I II

Energiile de activare, necesare pentru atingerea stărilor de tranziție I și II nu sînt egale. Energia de activare este mai mică în cazul stării de tranziție I, deoarece în acest caz energia de respingere între perechile de electroni ale legăturilor H—C și C—X este mai mică (ele sînt așezate la distanță mai mare una de alta), în comparație cu starea de tranziție II. Din această cauză se va realiza de preferință starea de tranziție I și reacția de eliminare bimoleculară

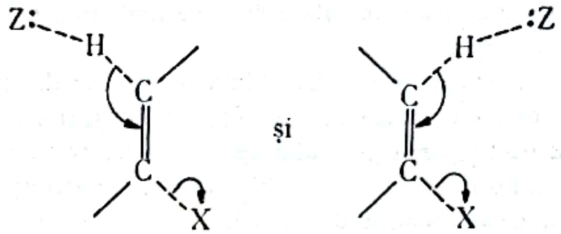
va fi o eliminare trans. După cum am stabilit anterior (v. p. 117) un tablou analog se observă și în cazul substituției nucleofile bimoleculare, unde din două stări de tranziție posibile



I II

se realizează exclusiv starea I, în care energia de respingere între perechile de electroni este mai mică.

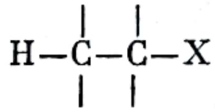
În cazul compușilor în care nu există rotație liberă, se poate ajunge, probabil la o concluzie analogă, considerînd următoarele stări de tranziție



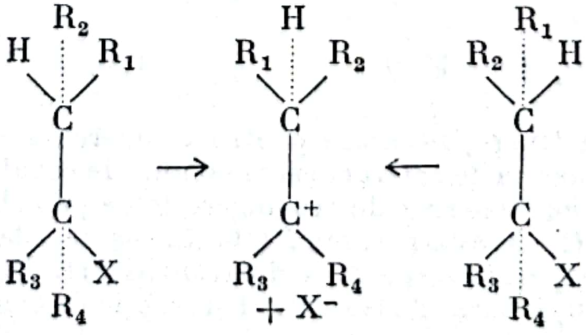
I II

De fapt, o asemenea ipoteză nu este bine fundamentată, deoarece mecanismele reacțiilor de substituție și de eliminare la compușii nesaturați și la cei saturați sînt diferite. Și aici starea de tranziție (I), corespunzătoare eliminării trans trebuie să aibă energie mai mică (din cauza energiei mai mici de respingere între perechile de electroni) și deci elementele HX se vor elimina din pozițiile trans.

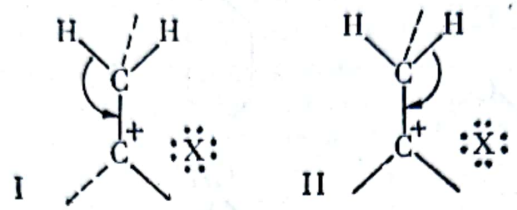
În reacțiile de eliminare unimoleculară E1 în sistemele



carbocationul ce se formează, existînd un timp suficient de lung, trebuie să adopte o formă plană și de aceea eliminarea nu va depinde de configurația inițială (de izomerul de rotație inițial)

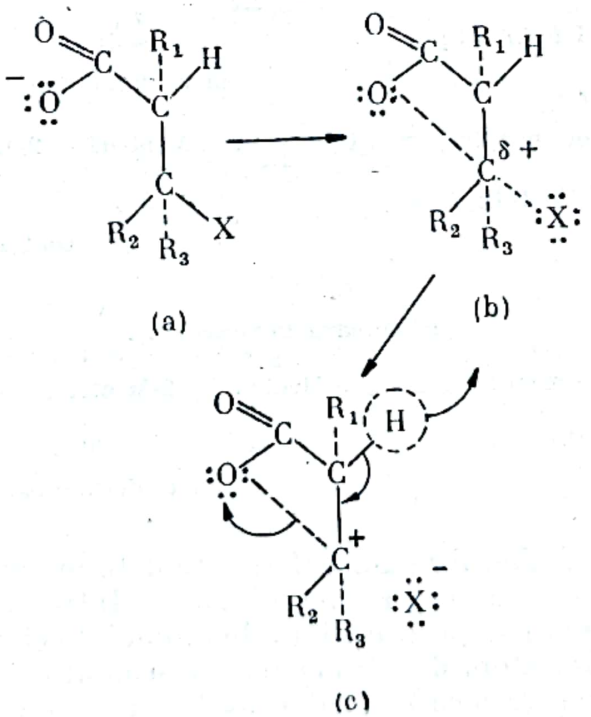


Dacă însă eliminarea se desăvîrșește înainte ca grupa disociată X să aibă timp să se depărteze suficient de mult și carbocationul să adopte configurație plană, trebuie să se producă de preferință eliminare trans, din același motiv ca în cazul eliminării bimoleculare (energie de respingere mai mică între perechile de electroni în starea de tranziție)



I — energie mai mică; II — energie mai mare

Dacă grupa nucleofilă, dispusă în mod potrivit, poate fixa configurația carbocationului pînă la desăvîrșirea eliminării, trebuie să se producă de preferință eliminarea cis, de exemplu

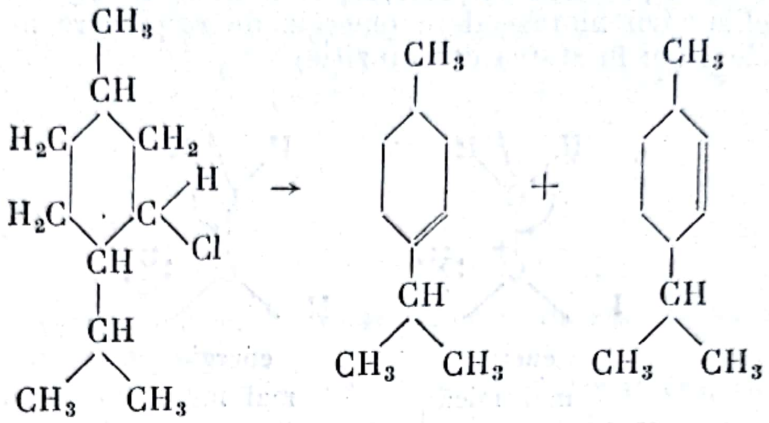


(a) (b) (c)

În procesul ionizării grupei X, ionul carboxil încărcat negativ reacționează cu atomul de carbon încărcat pozitiv, fixînd configurația carbocationului și împiedicînd rotația liberă în jurul legăturii C—C; din această cauză devine posibilă numai eliminarea cis (c).

În cele ce urmează se prezintă date referitoare la influența factorilor polari și sterici asupra reacției de eliminare a acidului clorhidric din

clorura de mentil și clorura de neomentil, sub influența bazelor în soluție alcoolică



3 - Mentenă 2 - Mentenă

Eliminarea bimoleculară

1 { Clorură de neomentil + $^{-}OC_2H_5$ $\xrightarrow[E2]{}$ 3-Mentenă + 2-Mentenă
trans- [(H *terț.*) (Cl)] ~ 75 % ~ 25 %
în conformitate cu regula lui Zaițev

2 { Clorură de mentil + $^{-}OC_2H_5$ $\xrightarrow[E2]{}$ 3-Mentenă + 2-Mentenă
[*cis*- (H *terț.*) (Cl)] 0 % 100 %
contrar regulii lui Zaițev

Eliminarea unimoleculară

3 { Clorură de mentil $\longrightarrow$ 3-Mentenă + 2-Mentenă
cis- [(H *terț.*) (Cl)] 70 % 30 %
în conformitate cu regula lui Zaițev

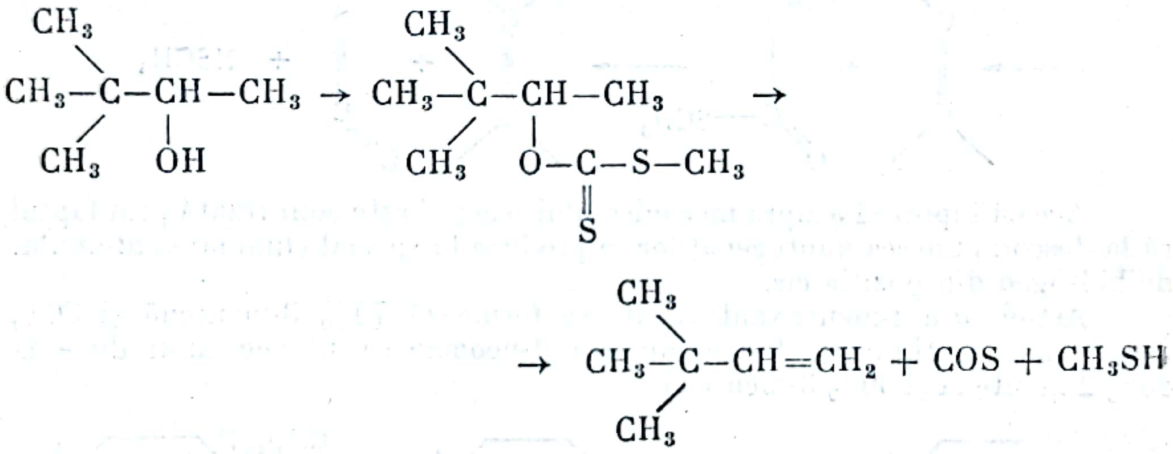
Dacă sensul eliminării bimoleculare este determinat de efecte polare, el trebuie să fie în concordanță cu regula lui Zaițev. Într-adevăr, în cazul clorurii de neomentil, unde în poziția trans față de atomul de clor se află un atom de hidrogen legat de un atom de carbon terțiar și unul din atomii de hidrogen secundari, eliminarea se face în conformitate cu regula lui Zaițev. În cazul clorurii de mentil, unde atomul de clor și hidrogenul terțiar se află în poziția cis, reacția de eliminare bimoleculară decurge în întregime contrar regulii lui Zaițev (o dată cu atomul de Cl pleacă atomul de hidrogen trans al grupei metilenice), cu formarea 2-mentenei. În acest caz viteza reacției de eliminare a acidului clorhidric, de ordinul II, este de 200 de ori mai mică decît în cazul clorurii de neomentil, ceea ce arată că reacția are un mers stereochimic nefavorabil.

În cazul eliminării unimoleculare a acidului clorhidric din clorura de mentil, factorii sterici nu au o influență prea mare asupra mersului reacției; acesta este determinat de orientarea polară. Ca urmare, eliminarea unimoleculară a acidului clorhidric din clorura de mentil are loc în conformitate cu regula lui Zaițev.

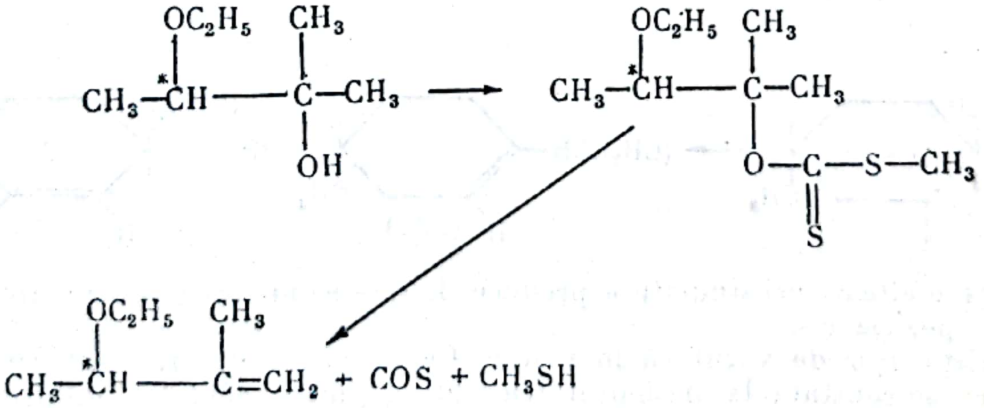
Exemplele descrise ilustrează relațiile complexe, care există între factorii polari și sterici, ce influențează mersul reacțiilor de eliminare.

Reacția lui Ciugaev. L. A. Ciugaev a descoperit o reacție aparte de transformare a alcoolilor în olefine prin descompunerea termică a xantogenaților, obținuți din alcooli [8]. Particularitatea acestei reacții, în comparație cu alte metode de deshidratare constă în aceea că după Ciugaev alcoolii se deshidratează fără nici o modificare a scheletului lor de atomi de carbon.

Astfel, deshidratarea alcoolului pinacolinic duce la formarea 2,2-dimetil-3-butenei

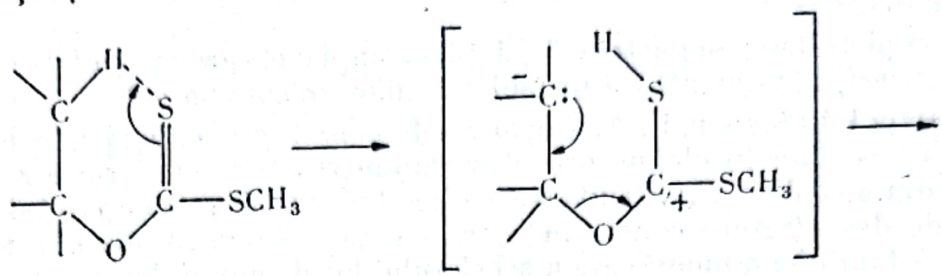


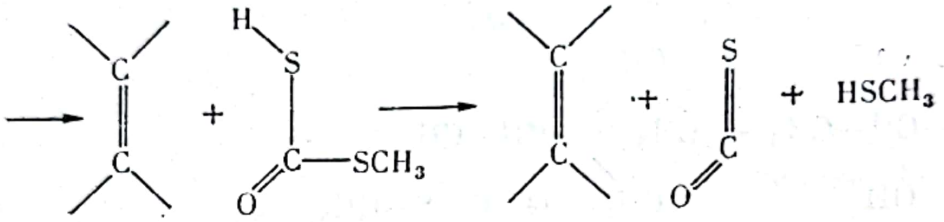
iar deshidratarea 2-metil-3-etoxi-2-butanolului optic activ duce la formarea 2-metil-3-etoxi-1-butenei optic active



Această reacție a jucat un rol deosebit de important în cercetările în seria terpenoidelor.

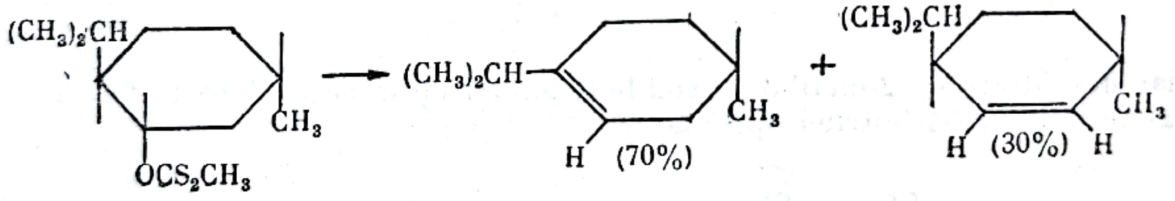
Mecanismul reacției Ciugaev este puțin studiat*). S-a emis ipoteza că descompunerea xantogenaților este inițiată de o legătură de hidrogen intramoleculară între atomul de sulf și atomul de hidrogen din poziția β

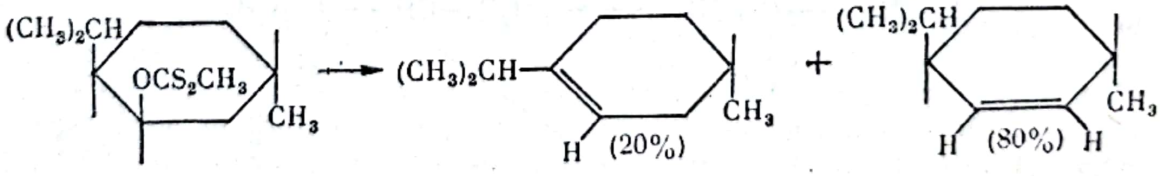




Această ipoteză asupra mecanismului reacției este confirmată prin faptul că la descompunerea xantogenaților se produce în special eliminarea atomului de hidrogen din poziția cis.

Astfel, din l-mentilxantogenat se formează 70% 3-mentenă și 30% 2-mentenă, în timp ce descompunerea d-neomentilxantogenatului duce la 80% 2-mentenă și 30% 3-mentenă



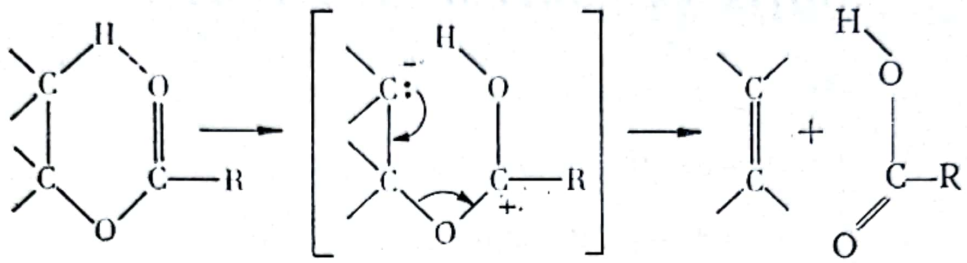


Și în alte cazuri studiate se produce eliminarea preferențială a hidrogenului din poziția cis.

Este ușor de văzut că în reacția Ciugaev se obțin rezultate inverse celor ce se constată la deshidratarea sub acțiunea acidului sulfuric sau fosforic (v. p. 183).

*) Nu se poate exclude posibilitatea decurgerii reacției Ciugaev după mecanismul radicalic

Un mecanism analog a fost propus și pentru piroliza esterilor acizilor carboxilici



Motivele pentru care în reacția Ciugaev și la piroliza esterilor acizilor carboxilici se produce eliminarea cis nu sînt clare. O explicație posibilă ar consta în faptul că, în aceste cazuri, formarea unor legături de hidrogen slabe cu ajutorul atomilor de hidrogen din poziția cis este însoțită de o degajare de energie mai mare decît diferența energiilor de respingere între perechile de electroni la eliminarea cis, respectiv trans.

ADIȚIA LA COMPUȘII NESATURAȚI

ADIȚIA LA LEGĂTURILE CARBON—CARBON DUBLE ȘI TRIPLE (C=C și C≡C)

Pentru compușii din seria alchenelor sînt caracteristice reacțiile de adiție (a halogenilor, hidracizilor, acidului sulfuric, sărurilor de metale grele și a altor reactanți) reacțiile de oxidare și de polimerizare.

Există date experimentale care arată că pentru realizarea reacțiilor de adiție la alchene este necesară prezența unor factori activanți.

Astfel, adiția vaporilor de brom la etilenă se produce exclusiv pe pereții vasului, iar viteza acestui proces depinde de natura suprafeței pereților [1]. Dacă reacția se efectuează într-un vas, ai cărui pereți sînt acoperiți cu diferite substanțe, viteza reacției de adiție scade în următoarea ordine : acid stearic> sticlă> alcool cetilic> ceară, adică ea scade cu micșorarea caracterului polar al suprafeței. Viteza de adiție într-un vas ai cărui pereți sînt acoperiți cu ceară este de 17 ori mai mică, decît într-un reactor de sticlă obișnuită.

Reacția bromului cu etilena în tetraclorură de carbon uscată și la întuneric se produce foarte încet (sînt necesare mai multe ore sau chiar zile pentru ca ea să aibă loc pînă la sfîrșit) ; această reacție se accelerează însă foarte mult în prezența unor cantități mici de apă, sau la iluminare [2]. Prin urmare și în cazul reacțiilor de adiție în fază lichidă este necesară o anumită activare a olefinei.

Aceste fapte permit să se emită ipoteza că adiția la dubla legătură este precedată de activarea ei și anume de deplasarea perechii de electroni π la unul din atomii de carbon

Nu este exclusă posibilitatea ca un rol important (poate chiar hotărîtor) să revină polarizării halogenului

$$X:X \longrightarrow \overset{\delta+}{X}\ldots\ldots\overset{\delta-}{X}$$

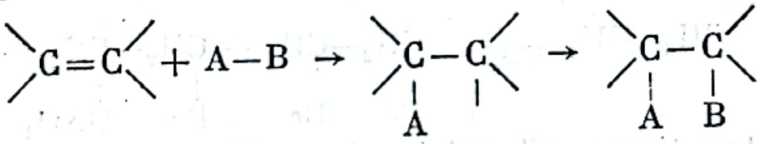
Trecînd la studiul mecanismului reacţiilor de adiţie la dubla legătură carbon-carbon trebuie avut în vedere că multitudinea şi varietatea reacţiilor de acest gen face puţin probabilă ipoteza, ca ele să decurgă după acelaşi mecanism. De aceea trebuie să ne limităm la lămurirea regulilor care sînt comune pentru anumite tipuri de reacţii de adiţie, fără a considera că aceste reguli vor fi valabile pentru absolut toate reacţiile de adiţie.

ADIŢIA ELECTROFILĂ LA COMPUŞII NESATURAŢI

ADIŢIA ELECTROFILĂ A HALOGENILOR

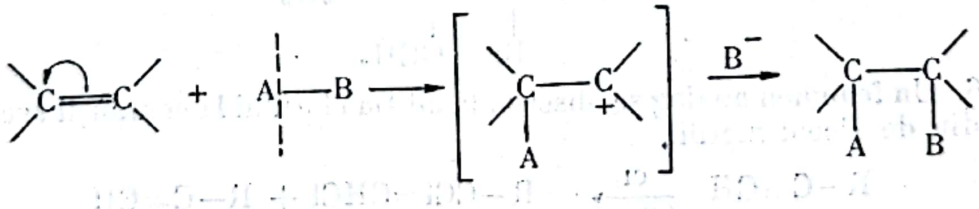
La adiţia unei molecule A—B la dubla legătură sînt posibile două cazuri. Adiţia părţilor moleculei A—B se poate produce fie simultan

fie în doi timpi



MECANISMUL ADIŢIEI ELECTROFILE ÎN DOI TIMPI

În prezent este dovedit că adiţia la dubla legătură se face printr-un mecanism în doi timpi



Datele experimentale care confirmă un asemenea mecanism pot fi împărţite în două grupe : date obţinute la cercetarea „adiţiei mixte" şi date obţinute la cercetarea stereochimiei reacţiilor de adiţie.

Cele mai importante fapte experimentale, obţinute la studiul adiţiei mixte sînt următoarele [3] :

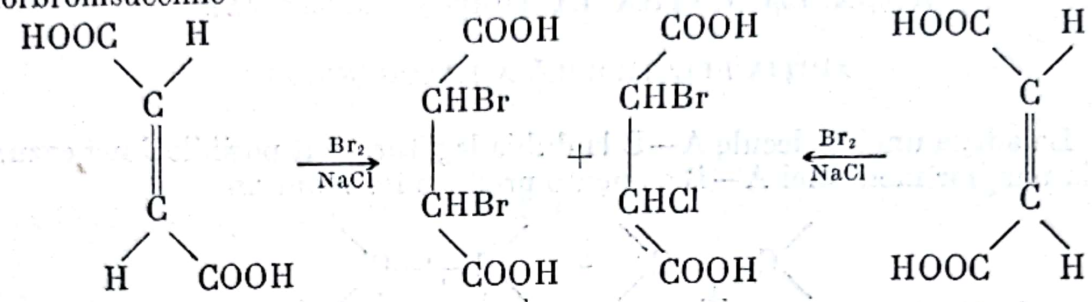
1. La adiţia bromului la etilenă în mediu apos, alături de dibrometan se formează şi etilenbromhidrină

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[H_2O]{Br_2} \underset{Br}{CH_2}{-}\underset{Br}{CH_2} + \underset{Br}{CH_2}{-}\underset{OH}{CH_2}$$

2. La efectuarea reacției etilenei cu bromul într-o soluție apoasă concentrată de clorură de sodiu, alături de dibrometan se formează și clorbrometan

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[NaCl]{Br_2} \underset{Br\ \ Br}{CH_2{-}CH_2} + \underset{Br\ \ Cl}{CH_2{-}CH_2}$$

3. La adiția bromului la acizii fumaric și maleic în soluție apoasă concentrată de clorură de sodiu, alături de acidul dibromsuccinic se formează și acidul clorbromsuccinic



4. Adiția bromului la etilenă în soluție apoasă concentrată de azotat de sodiu duce la formarea, alături de dibrometan, a esterului bromurat al acidului azotic

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[NaNO_3]{Br_2} \underset{Br\ \ Br}{CH_2{-}CH_2} + \underset{Br\ \ ONO_2}{CH_2{-}CH_2}$$

5. La interacțiunea stilbenului cu bromul în mediu de alcool metilic se formează nu numai dibromstilben, ci și brommetoxistilben.

$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}C_6H_5 \xrightarrow[CH_3OH]{Br_2} \underset{Br\ \ Br}{C_6H_5{-}CH{-}CH{-}C_6H_5} + \underset{Br\ \ OCH_3}{C_6H_5{-}CH{-}CH{-}C_6H_5}$$

6. Un fenomen analog se observă la adiția clorului la compușii acetilenici în mediu de alcool metilic

$$R{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[CH_3OH]{Cl_2} R{-}CCl{=}CHCl + \underset{CH_3O\ \ Cl}{R{-}C{=}CH}$$

7. La adiția clorului la etilenă în mediu de acid acetic, alături de dicloretan se formează și β-cloracetat de etil

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[CH_3COOH]{Cl_2} \underset{Cl\ \ Cl}{CH_2{-}CH_2} + \underset{Cl\ \ OCOCH_3}{CH_2{-}CH_2}$$

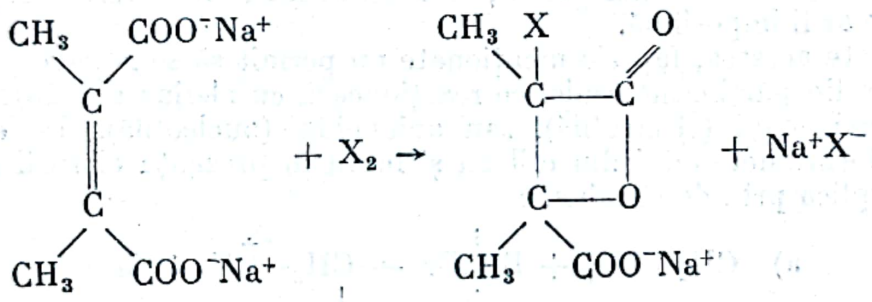
Posibilitatea obținerii produșilor de reacție „micști", în cazurile 1, 5 și 6, prin adiția la olefină a acidului hipobromos și a esterului metilic al acidului hipocloros, se exclude din motive cinetice.

Dacă produșii de reacție „micști" s-ar obține prin adiția la olefină a HOX sau a esterilor lor

$$Br_2 + H_2O \rightleftarrows HOBr + H^+ + Br^-$$
$$X_2 + CH_3OH \rightleftarrows CH_3OX + H^+ + X^-$$

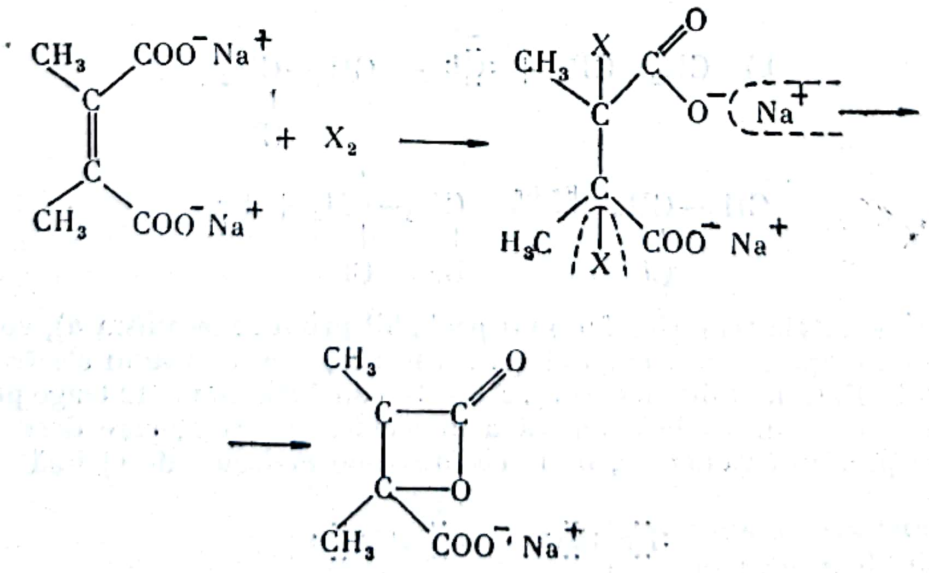
proporția de produși de reacție „micști" ar trebui să scadă la creșterea concentrației ionilor de hidrogen. Cercetarea experimentală a arătat însă că procentul de produși „micști" ce se formează în reacție nu depinde de concentrația ionilor de hidrogen. Totodată, el scade la adăugarea ionilor de halogen, după cum s-a arătat în cazul reacției stilbenului cu bromul în metanol. Aceasta se poate înțelege dacă se admite că adiția Br^- și CH_3O^- sînt procese concurente.

În toate cazurile menționate mai sus, drept surse de anioni care concurează cu anionii de halogen în procesul de adiție la olefină servesc alte substanțe, adăugate în amestecul de reacție. Se cunosc însă cazuri cînd un asemenea anion concurent este chiar grupa nucleofilă a olefinei. Astfel, la adiția bromului sau clorului la sarea de sodiu a acidului dimetilmaleic se formează β-lactona acidului dimetilclor- (sau brom)-maleic



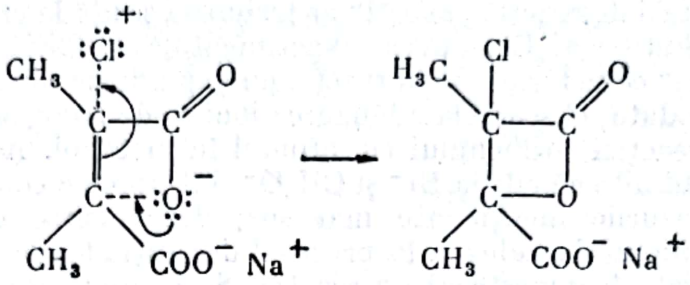
În mod analog decurge și reacția cu sarea de sodiu a acidului dimetilfumaric [4].

Presupunerea că β-lactonele sînt produșii secundari de transformare a derivaților dihalogenați formați inițial



s-a dovedit greșită, deoarece sărurile de sodiu ale acidului diclor-(dibrom) -dimetilsuccinic nu dau lactone.

Se mai poate presupune că formarea ciclului lactonic este determinată de atacul intramolecular al ionului carboxil asupra atomului de carbon



Toate faptele menționate mai sus referitor la adiția „mixtă" arată în mod convingător că cele două părți ale moleculei de halogen care reacționează cu olefina nu se adiționează simultan, deoarece în caz contrar formarea produșilor „micști" ar fi imposibilă.

Cu toate acestea, faptele menționate nu permit să se rezolve problema, care anume din părțile moleculei ce reacționează cu olefina se adiționează la început: cationoidă (electrofilă), sau anionoidă (nucleofilă). De exemplu, formarea clorbrometanului din etilenă și brom în prezența clorurii de sodiu se poate explica prin două scheme

a) $CH_2=CH_2 + Br:Br \rightarrow CH_2(Br)-\overset{+}{C}H_2 + Br^-$

$$CH_2(Br)-\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{Cl^-} CH_2(Br)-CH_2(Cl)$$

b) $CH_2=CH_2 + :\overset{-}{Cl}: \rightarrow \overset{-}{C}H_2-CH_2(Cl)$

$$\overset{-}{C}H_2-CH_2(Cl) \xrightarrow{Br:Br} CH_2(Br)-CH_2(Cl) + Br^-$$

Considerentele teoretice fac mai probabil primul mecanism a), conform căruia prima etapă lentă a reacției constă în adiția reactantului electrofil (în cazul de față Br^+) la dubla legătură. Această concluzie se poate trage pe baza faptului că la scindarea heterolitică a moleculei de brom, care decurge fie sub influența unui catalizator, fie la ciocnirea cu molecula de olefină

$$:\ddot{B}r:\ddot{B}r: \rightarrow :\overset{+}{\ddot{B}}r + :\overset{-}{\ddot{B}}r:$$

se formează brom electrofil Br^+ și brom nucleofil Br^-, reactanți care au energie diferită și prin urmare se deosebesc prin reactivitatea lor. Ionul Br^+, mai puțin stabil, mai reactiv, poate ataca molecula neutră de olefină și se poate adiționa la aceasta, datorită perechii ei deel ectroni π. Ionul Br^-, mai puțin reactiv, nu este în stare să se adiționeze la molecula neutră de olefină cu ajutorul perechii lui de electroni. În schimb, în a doua etapă, ionică a reacției el se adiționează ușor la cationul format după adiția Br^+ la olefină.

Din păcate, în cazul reacțiilor olefinelor cu halogenii nu există dovezi experimentale directe pentru adiția inițială a reactantului electrofil. Pentru reacțiile olefinelor cu hidracizii se poate considera însă stabilit că inițial la olefină se adiționează protonul.

Aceasta se confirmă prin faptul că la asemenea reacții pot participa acizi, pe cînd substanțele care dau ioni de halogen nu se pot adiționa de obicei la olefine (cu excepția hidracizilor). De aici rezultă că protonul participă la o etapă importantă a reacției. Bineînțeles că protonul nu este liber, ci legat într-un mod oarecare; într-un dizolvant ionizant el este solvatat; într-un dizolvant nepolar, cum ar fi benzenul, sau în absența dizolvantului, el este probabil legat de halogen în molecula neionizată HX, iar în prezența unui catalizator (de ex. $FeCl_3$) el poate fi legat sub forma unui complex oarecare.

Dovezile cele mai convingătoare asupra adiției inițiale a protonului la olefine s-au obținut la studiul cineticii adiției HCl și HBr la ciclohexenă și 3-hexenă [5]. S-a arătat că în dizolvanți capabili să formeze săruri de oxoniu (eter, dioxan) viteza de adiție este mai mică decît în dizolvanți care nu sînt capabili să lege protonul (heptan, benzen). Deoarece din cele două etape ale reacției de adiție a HX la olefine numai prima este un proces lent (interacțiunea ionului cu molecula de olefină), pe cînd a doua decurge cu viteza proceselor ionice, este clar că încetinirea sau accelerarea globală a reacției de adiție depinde numai de încetinirea sau accelerarea primei etape a reacției. Deoarece utilizarea dizolvanților electrofili (eter, dioxan) care leagă protonii duce la încetinirea reacției, rezultă clar că protonul se adiționează în prima etapă lentă a acesteia.

CINETICA REACȚIILOR DE ADIȚIE ELECTROFILĂ

Adiția halogenilor la olefine în apă, alcool, acid acetic apos (și acid acetic glacial dacă concentrația halogenului nu trece de circa 0,001 M) este o reacție de ordinul II. Adăugarea de apă și de săruri ionizante accelerează reacția; aceasta este ușor de înțeles, deoarece reacția are un caracter heterolitic. În acid acetic (dar nu în dizolvanți mai polari) adiția bromului (în domeniul concentrațiilor de aproximativ 1/40 M) are loc ca o reacție de ordinul III. Micșorarea concentrației bromului, ridicarea temperaturii, sau adăugarea de apă în dizolvant modifică ordinul cinetic al reacției din III în II. Influența structurii olefinei (v. p. 205) asupra vitezei reacției de ordinul III este aceeași, ca și în cazul reacției de ordinul II. Datele arată că în acest caz mecanismul reacției de ordinul III nu se deosebește prea mult de mecanismul reacției de ordinul II, cu toate că la starea de tranziție participă o a doua moleculă de halogen.

Scanned with OKEN Scanner

În soluție de acid acetic adiția la olefină a iodului, bromurii de iod, clorurii de iod și clorurii de brom este de asemenea o reacție de ordinul III. Vitezele relative de adiție a acestor reactanți au următoarele valori [6]:

Halogen	Viteza
I_2	1
IBr	3 000
Br_2	10 000
ICl	100 000
BrCl	4 000 000

Aceste valori ale vitezelor de adiție confirmă faptul că primul stadiu al reacției halogenului cu olefina constă în adiția cationului. Aceasta rezultă din cercetarea activității electrofile a moleculelor de halogen.

Dacă primul stadiu al reacției constă în atacul cationului asupra olefinei, este de așteptat ca viteza reacției de adiție să crească în ordinea

$$\overset{\delta+\delta-}{I:I} < \overset{\delta+\delta-}{I:Br} < \overset{\delta+\delta-}{I:Cl}$$

deoarece bromul atrage mai puternic electronii atomului de iod decît iodul, iar clorul îi atrage și mai tare. Aceasta se și întîmplă în realitate.

Faptul că viteza de adiție a ICl este mai mică decît viteza de adiție a BrCl, cu toate că iodul se desparte mai ușor de electronii săi decît bromul (cu formare de cation) se explică în modul următor: primul stadiu al reacției, adiția cationului de halogen la molecula de olefină este un proces lent, deoarece cationul reacționează cu o moleculă neutră. Nu orice ciocnire a cationilor cu molecula neutră duce la formarea legăturii halogen-carbon. De aceea, viteza primei etape a reacției cea mai lentă, depinde de activitatea chimică a cationului de halogen. Cationul Br^+ este mult mai activ decît cationul I^+. Acesta este factorul hotărîtor care determină o viteză mai mare de adiție a Br—Cl, deși cationul I^+ (din I—Cl) se formează mai ușor decît cationul Br^+ (din Br—Cl).

Reacția de ordinul III nu are loc la adiția clorului; ea se produce numai atunci cînd molecula halogenului conține cel puțin un atom de iod sau brom. Aceasta se poate explica presupunînd că reacția de ordinul III trebuie să aibă loc cu formarea intermediară a unui aduct al halogenului cu molecula de olefină, conținînd o legătură coordinativă

$$R_1R_2C{=}CR_3R_4 + X_2 \rightleftarrows R_1R_2C{=}CR_3R_4 \quad (X_2 \text{ coordinativ})$$

La interacțiunea cu a doua moleculă de halogen, sau, mai probabil, cu anionul de halogen, aductul format dă derivatul dihalogenat final

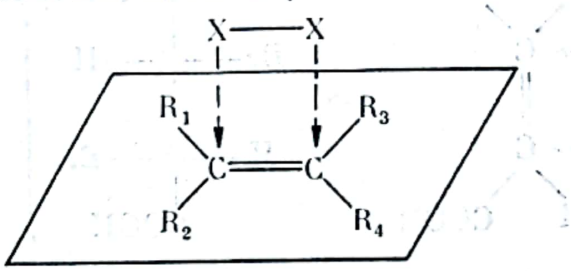
$$R_1R_2C{=}CR_3R_4 + X^- \rightarrow R_1R_2CX{-}CXR_3R_4 + X^-$$

După cum se știe, formarea aducților halogenilor cu structură coordinativă trebuie să se producă mai ușor la Br_2 și J_2 decît la Cl_2 (spre deosebire de clor, bromul și iodul formează foarte ușor anionii Br_3^- și J_3^-).

STEREOCHIMIA REACȚIILOR DE ADIȚIE ELECTROFILĂ

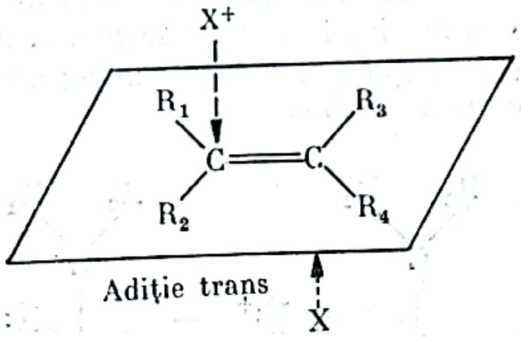
Cercetarea stereochimiei reacțiilor de adiție la olefine confirmă de asemenea ipoteza adiției în doi timpi.

Dacă ambii atomi ai moleculei de halogen s-ar adiționa simultan la doi atomi de carbon ai moleculei de olefină, evident că ar avea loc o adiție cis



Adiție cis

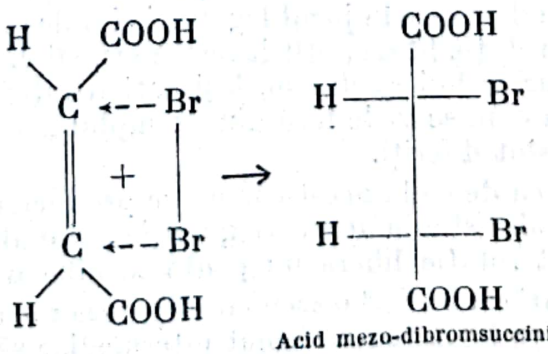
Dacă, pe de altă parte, se admite că cei doi atomi de halogen nu se adiționează simultan, atunci o asemenea adiție în trepte poate fi atît o adiție cis, cît și o adiție trans



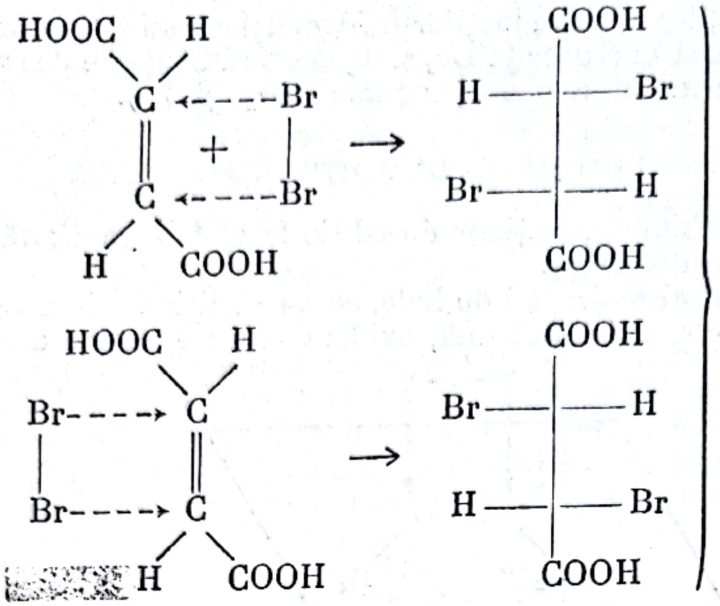
Adiție trans

Datele experimentale arată că adiția halogenilor la dubla legătură olefinică este aproape întotdeauna o adiție trans [7].

Dacă această reacție ar fi o adiție cis, atunci adiția bromului la acidul maleic ar duce la formarea acidului mezodibromsuccinic, iar adiția bromului la acidul fumaric ar duce la acid dibromsuccinic racemic



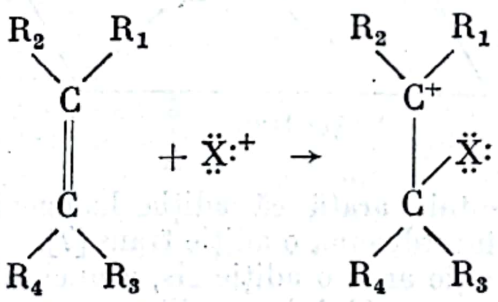
Acid mezo-dibromsuccinic



Această presupunere este contrazisă de datele experimentale. În realitate la adiția bromului la acidul maleic se formează acidul dibromsuccinic racemic, iar la adiția bromului la acidul fumaric se formează acidul mezodibromusccinic, ceea ce arată că în ambele cazuri se produce adiție trans.

Acest fenomen se explică în general în modul următor :

Reacția începe cu adiția cationului de halogen la perechea de electroni π ai dublei legături carbon—carbon



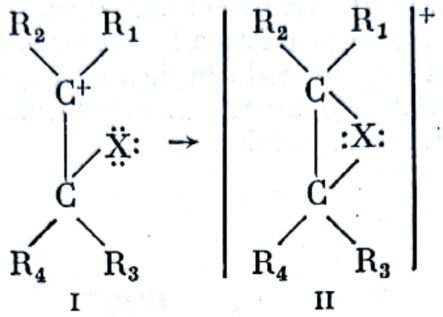
Deoarece atomul de carbon trivalent, încărcat pozitiv, trebuie să adopte configurația plană și deoarece în jurul legăturii simple carbon—carbon se produce de obicei ușor rotație liberă, atît izomerii cis, cît și izomerii trans ai compusului nesaturat, ar trebui să dea același cation intermediar și deci aceiași produși finali. După cum se vede însă din exemplul acizilor maleic și fumaric, produșii de reacție sînt diferiți.

Pentru a explica de ce în acest caz nu se produce rotație liberă, s-a presupus inițial că al doilea stadiu al reacției, adiția anionului de halogen, survine atît de repede, încît rotația liberă nu poate să aibă o influență prea mare.

Mai tîrziu s-a arătat însă că o asemenea ipoteză nu este necesară, deoarece nu este de așteptat ca în cationul format intermediar să existe rotație liberă.

Scanned with OKEN Scanner

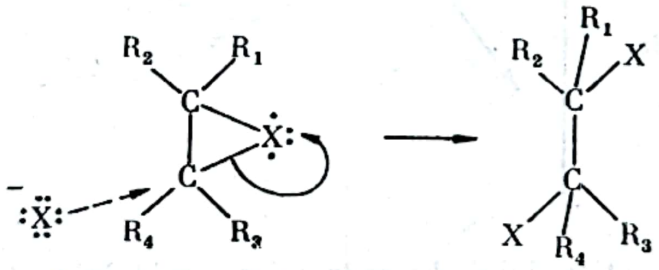
Deoarece în acest cation există în apropierea atomului de carbon încărcat pozitiv un atom de halogen cu 6 electroni de valență și deoarece potențialele de ionizare ale carbonului și halogenilor sînt apropiate (C 11,24 eV, Cl 13,01 eV, Br 11,82 eV, I 10,43 eV) este natural ca între carbonul încărcat pozitiv și halogen să fie posibilă formarea unei legături



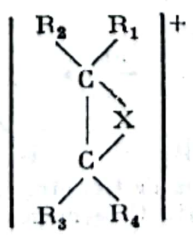
I II

De fapt, cationul I nu se formează ca o particulă cinetică independentă; în locul lui se formează instantaneu cationul II, conținînd un ciclu oniu de trei atomi*), în care deci nu este posibilă rotația liberă.

Adiția anionului de halogen X^- la cationul II cu formarea derivatului dihalogenat final are loc ca o reacție de substituție bimoleculară : anionul de halogen atacă unul dintre atomii de carbon ai ciclului de trei atomi din partea opusă celei în care se găsește halogenul, producîndu-se totodată inversia configurației

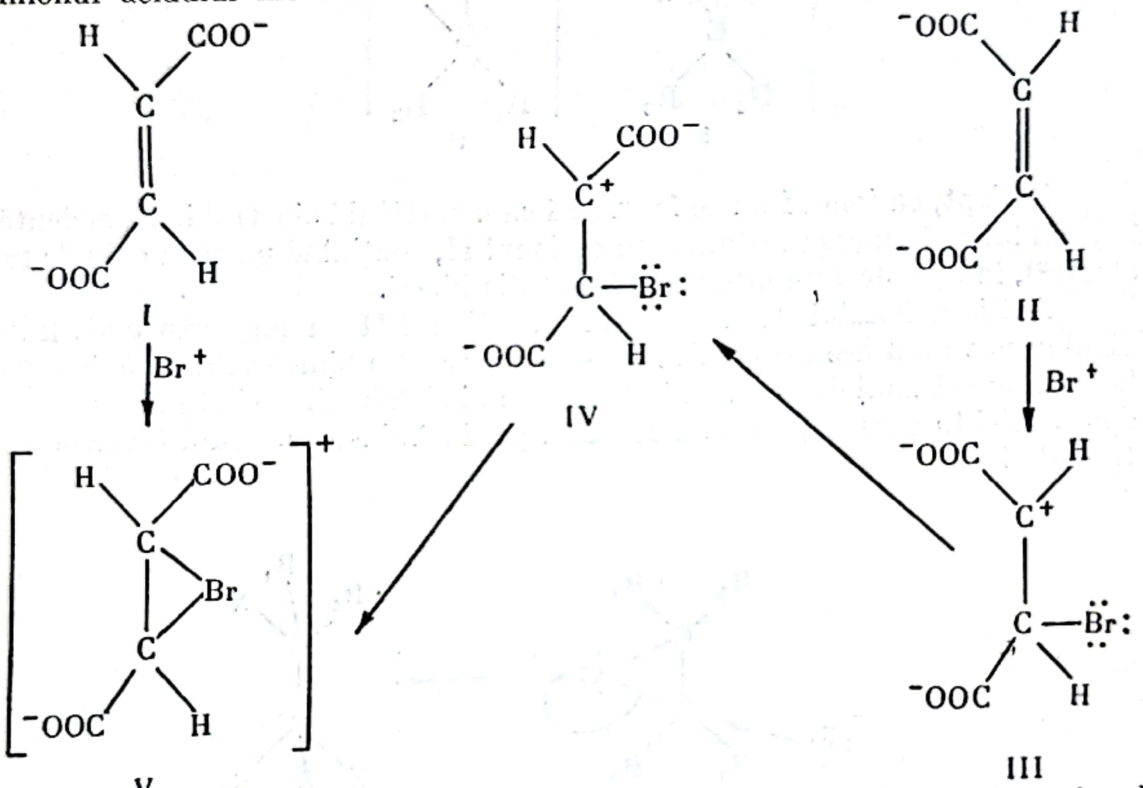


*) Problema echivalenței legăturilor C—X în cationul II nu prezintă importanță esențială pentru cazul de față; chiar dacă a doua legătură este mai slabă decît prima, existența ei împiedică oricum rotația liberă



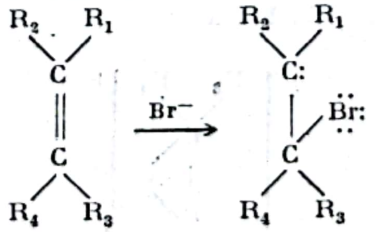
Din raționamentul de mai sus rezultă clar că adiția halogenilor la olefine după un asemenea mecanism în doi timpi este o adiție trans*).

Este natural să se presupună, că ciclul oniu de trei atomi, care se formează cu participarea halogenului, va fi nestabil. Este de așteptat ca un asemenea ciclu să se rupă ușor, sau să nu se formeze de loc în cazul cînd, substituenții R_1 și R_3 sau R_2 și R_4, ce se găsesc în poziția cis unul față de altul sînt identici din punct de vedere al caracterului lor electric (dacă acesta este foarte pronunțat), deoarece energia lor de respingere va fi mare. Pornind de la o astfel de ipoteză este ușor de înțeles de ce, de exemplu, adiția bromului la anionii acizilor maleic și fumaric duce la formarea aceleiași substanțe — anionul acidului mezodibromsuccinic



La adiția cationului de brom la anionul acidului maleic (II), în cationul format inițial (III) nu se poate forma un ciclu oniu de trei atomi, din cauza

*) Pe baza celor expuse mai sus (independent de faptele referitoare la adiția mixtă) se poate ajunge la concluzia că atacul inițial asupra olefinei se datorește cationului de halogen, și nu anionului. Dacă inițial s-ar adiționa anionul de halogen

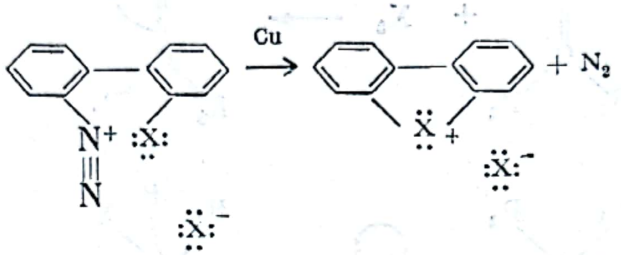


aceasta ar exclude formarea ciclului oniu de trei atomi, iar prezența unei perechi de electroni la atomul de carbon ar determina adiție cis. O asemenea ipoteză contrazice datele experimentale.

respingerii considerabile între ionii carboxil, încărcați negativ. Ciclul se poate forma numai după ce datorită respingerii anionii grupelor carboxil vor ocupa poziția trans (IV). Ionul (V) care se obține în acest caz este identic cu ionul ce se formează direct din anionul acidului fumaric (I).

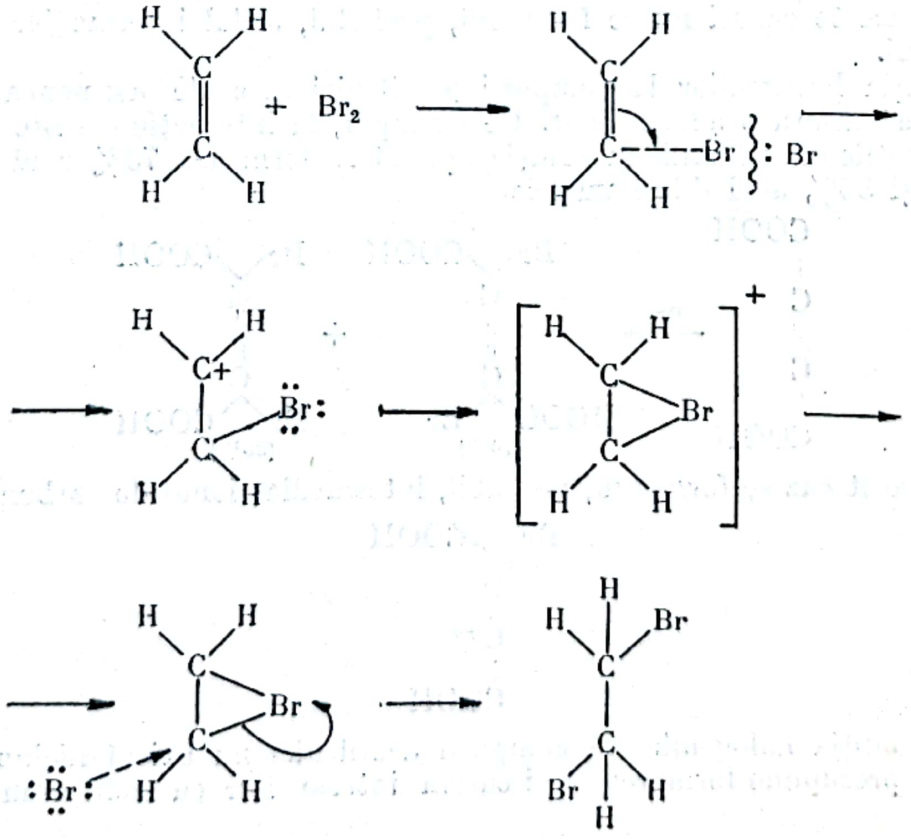
Concepția asupra mecanismului reacțiilor bimoleculare de adiție a halogenilor la olefine expusă mai sus explică satisfăcător faptele experimentale cunoscute.

Pînă de curînd, principala obiecție împotriva mecanismului cu formarea ciclului oniu consta în aceea că se cunoșteau săruri oniu numai în cazul derivaților aromatici ai iodului. În ultimul timp s-au obținut însă compuși ciclici stabili de cloroniu și bromoniu, după următoarea reacție



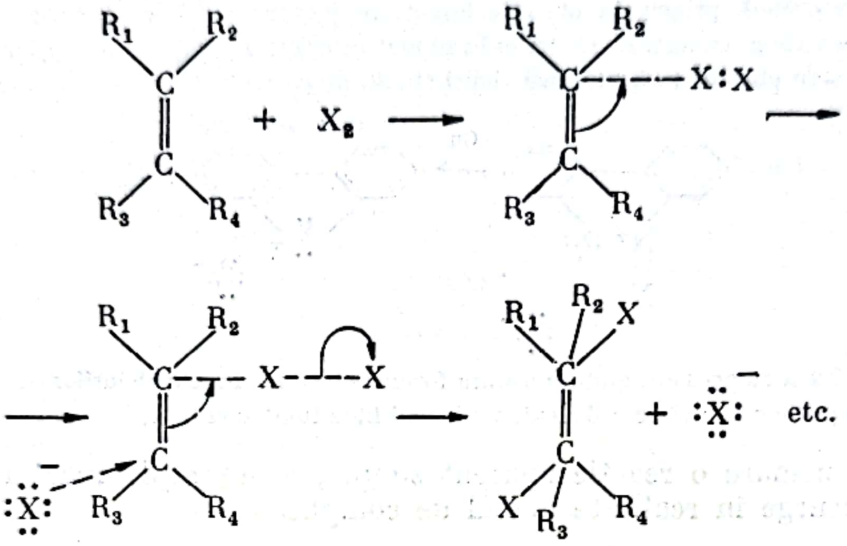
În legătură cu aceasta, ipoteza asupra formării intermediare a ciclurilor oniu de trei atomi la adiția halogenilor la olefine a devenit mult mai bine fundamentată.

Prin urmare o reacție aparent simplă, de exemplu reacția etilenei cu bromul decurge în realitate destul de complicat



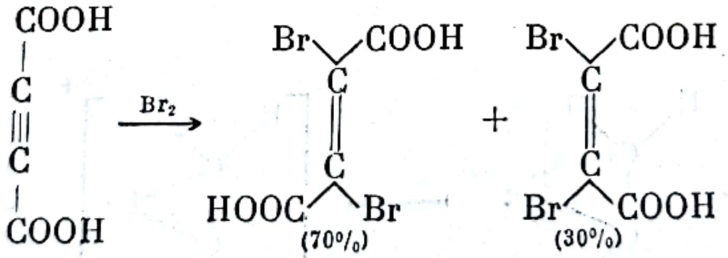
Adiția bromului și iodului (dar nu a clorului) la olefine este în anumite condiții (v. p. 197) o reacție de ordinul III.

Asemenea reacții decurg, probabil, cu formarea intermediară a unei combinații complexe (complex π) între molecula de halogen și olefină, datorită pătrunderii electronilor π ai dublei legături în învelișul electronic deformat al moleculei de halogen. Atacul ulterior al atomului de halogen asupra complexului π duce la derivatul dihalogenat final

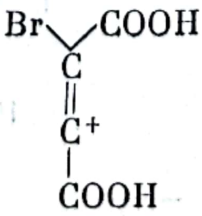


În aceste cazuri nu se formează, probabil, ciclul intermediar oniu de trei atomi.

Adiția halogenilor la compușii acetilenici este de asemenea în cea mai mare măsură o adiție trans. De exemplu, la interacțiunea bromului cu acidul acetilendicarboxilic în soluție apoasă se formează 70% acid dibrom-fumaric și 30% acid dibrommaleic



În acet caz se formează, probabil, intermediar ionul de carboniu



La adiția halogenilor la compușii acetilenici nu există niciun motiv, pentru a presupune formarea unui cation intermediar cu ciclu oniu de trei atomi.

INFLUENȚA RADICALILOR LEGAȚI DE ATOMII DE CARBON NESATURAȚI ASUPRA VITEZEI REACȚIILOR DE ADIȚIE ELECTROFILĂ

Natura substituenților R_1, R_2, R_3, R_4 în compușii de tipul general $R_1R_2C{=}CR_3R_4$ are o influență foarte mare asupra vitezei reacțiilor de adiție electrofilă, de exemplu asupra vitezei de adiție a halogenilor la dubla legătură [9]. Substituenții care activează nucleul benzenic în reacțiile de substituție electrofilă (v. p. 398) activează și dubla legătură carbon—carbon. Dimpotrivă, substituenții care dezactivează nucleul benzenic, dezactivează și dubla legătură.

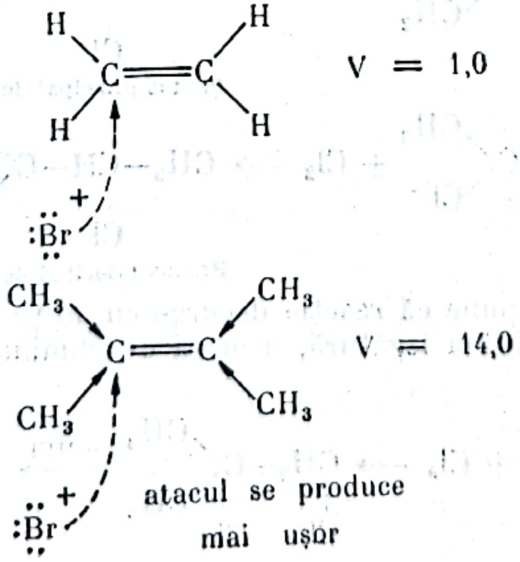
Vitezele relative de adiție a bromului la diferite olefine sînt date în tabela 4.1.

Tabela 4.1

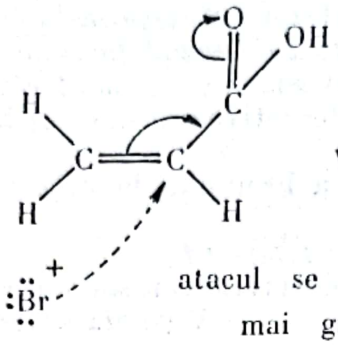
Vitezele relative de adiție a bromului la olefine în soluție de CH_2Cl_2 la −78 °C

	V (viteza relativă)
$CH_2{=}CH_2$	1,0
$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$	14,0
$(CH_3)_2C{=}CHCH_3$	10,4
$(CH_3)_2C{=}CH_2$	5,53
$C_6H_5CH{=}CH_2$	3,35
$CH_3CH{=}CH_2$	2,03
$CH_3CH{=}CHCOOH$	0,26
$CH_2{=}CHBr$	0,04
$CH_2{=}CHCOOH$	0,03

Această ordine de variație a vitezelor de adiție a bromului, în funcție de natura substituenților la atomii de carbon nesaturați este foarte ușor de înțeles. Deoarece primul stadiu al reacției constă în atacul cationului de halogen asupra olefinei, este clar că apropierea cationului Br^+ va fi ușurată atunci cînd densitatea de electroni la dubla legătură va fi mai mare. Dimpotrivă, micșorarea densității electronice va îngreuna prima etapă, lentă, a reacției și prin urmare va încetini întregul proces de adiție a halogenlui. Evident că substituenții respingători de electroni, ca grupele metil vor mări densitatea electronică la dubla legătură și vor accelera reacția de adiție, în comparație cu etilena nesubstituită



Dimpotrivă, grupele atrăgătoare de electroni, ca de exemplu grupele carboxil vor micșora densitatea electronică a dublei legături carbon-carbon atrăgînd-o parțial spre ele. Din această cauză atacul bromului asupra atomului de carbon se va îngreuna, în comparație cu etilena nesubstituită



După cum au arătat M.D.Lvov, M.I. Șeșukov și I. L. Kondakov [10], la interacțiunea clorului cu izobutilena, trimetiletilena și metiletiletilena asimetrică, derivații diclorurați așteptați se formează în cantități foarte mici. Principalii produși sînt derivați monoclorurați nesaturați, cu clorul în poziția „alilică".

Ipoteza că asemenea produși de reacție se formează prin substituția directă a atomilor de hidrogen din poziția α față de dubla legătură, fără a se atinge această legătură

$$CH_2=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + Cl_2 \longrightarrow CH_2=C\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix} + HCl$$

a fost părăsită, în urma cercetărilor lui D. V. Tișcenco [11]. Acest autor a stabilit că monoclorurile sînt produșii primari ai reacției și că ele se formează cu deplasarea dublei legături. Asemenea transformări au loc atunci cînd la dubla legătură există un atom de carbon cuaternar, de exemplu

$$CH_3-CH=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + Cl_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-C\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix} + HCl$$

Produs principal de reacție

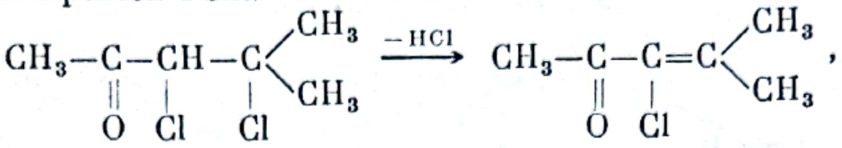
$$CH_3-CH=C\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix} + Cl_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-C\begin{matrix}CH_2\\Cl\end{matrix} + HCl$$

Produs principal de reacție

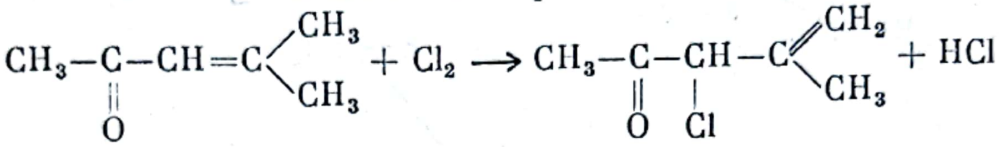
S-ar putea presupune că reacția decurge cu adiția intermediară a moleculei de halogen la dubla legătură, urmată de eliminarea unei molecule de hidracid, de exemplu

$$CH_2=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + Cl_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \xrightarrow{-HCl} \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}-C\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}$$

După cum s-a constatat însă în cazul interacțiunii halogenului cu oxidul de mezitil, în general această ipoteză nu este adevărată, deoarece eliminarea acidului clorhidric din diclorura oxidului de mezitil duce la 3-clor-2-metil-2-penten-4-onă

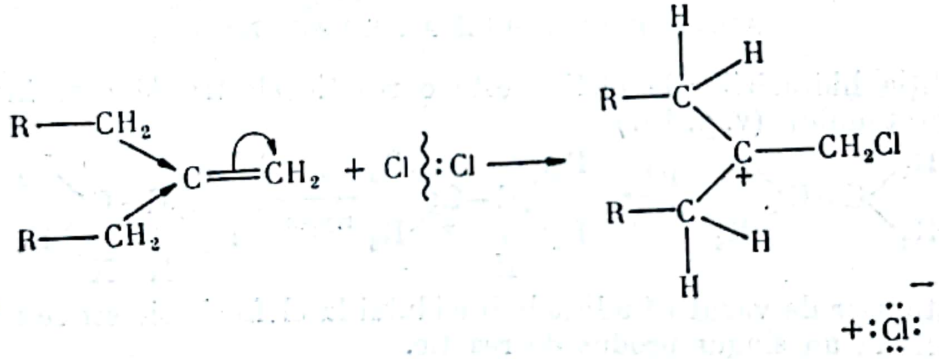


pe cînd în reacția oxidului de mezitil cu clorul se formează 3-clor-2-metil-1-penten-4-onă

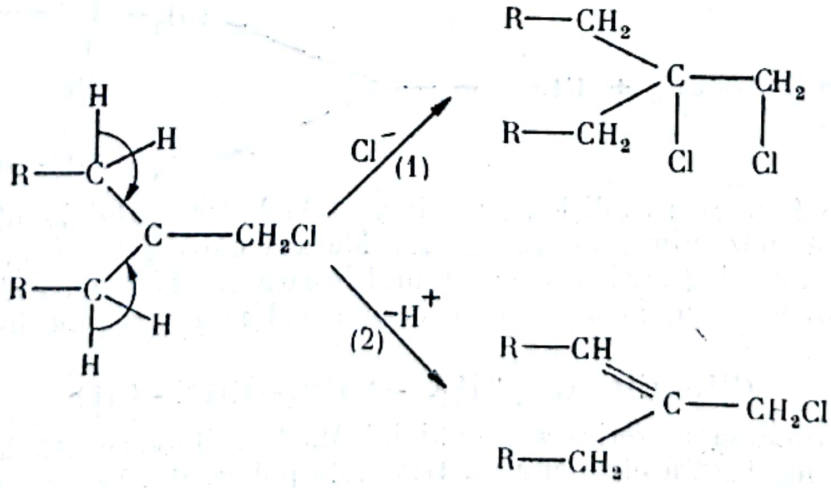


Mecanismul acestor reacții de adiție anormale poate fi explicat în modul următor.

Primul stadiu al reacției constă, ca întotdeauna, în adiția cationului de halogen la olefină. Sensul adiției este determinat de polarizarea dublei legături, determinată la rîndul său de influența grupelor alchil vecine

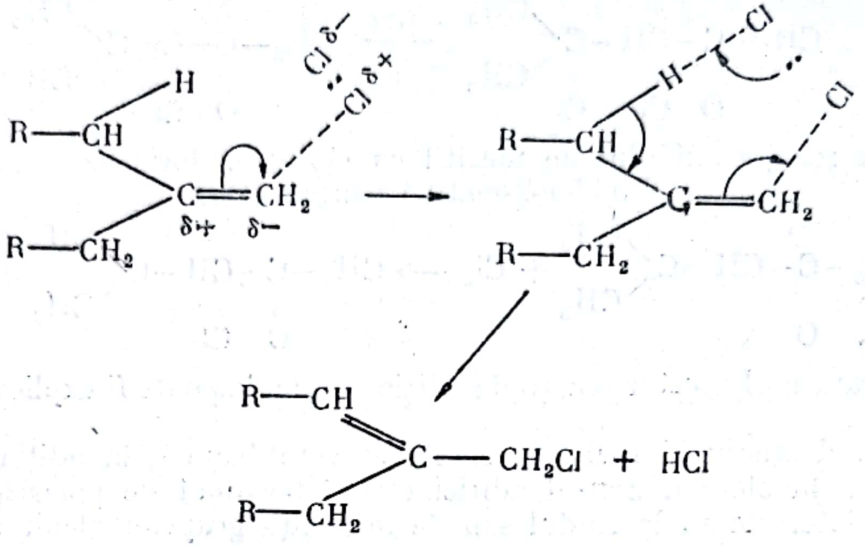


Cationul format se poate stabiliza, fie adiționînd un anion de halogen, fie eliminînd un proton



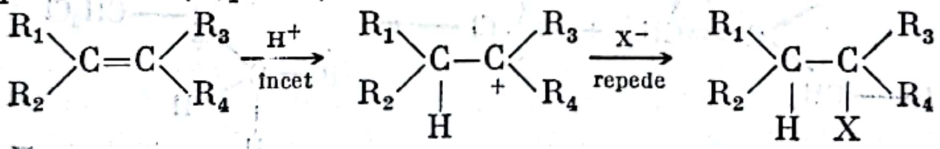
Scanned with OKEN Scanner

Raportul între produșii de reacție finali va depinde, probabil, de stabilitatea lor, deci va fi determinat de factorii termodinamici. S-ar putea ca ionul de carboniu să nu se formeze ca particulă cinetică independentă și ca adiția cationului de halogen și eliminarea protonului să se producă simultan



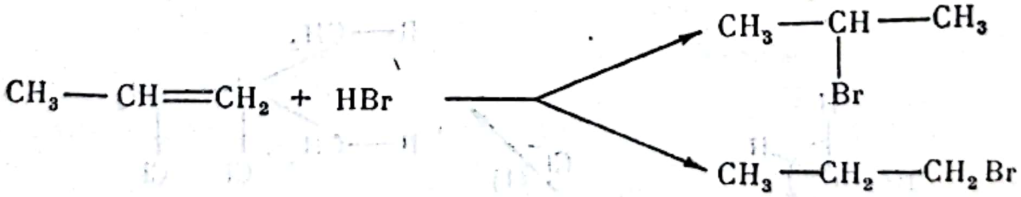
ADIȚIA ELECTROFILĂ A HIDRACIZILOR

Adiția hidracizilor la olefine este o reacție electrofilă care începe cu adiția protonului (v. p. 197)



Este ușor de văzut că adiția hidracidului la olefinele simetrice nu poate duce decît la un singur produs de reacție.

În cazul olefinelor asimetrice, de exemplu al propilenei, reacția poate decurge în două sensuri

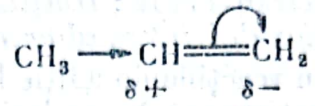


Modul în care se adiționează elementele hidracidului la olefinele asimetrice este determinat de regula lui Markovnikov [12], conform căreia atomul de hidrogen se adiționează la atomul de carbon cel mai bogat în hidrogen, iar atomul de halogen, la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen, de exemplu

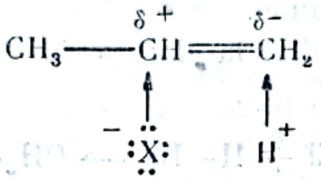
$$CH_3-CH=CH_2+HX \longrightarrow CH_3-CHX-CH_3$$

Interpretarea teoretică a regulii lui Markovnikov constă în următoarele: dubla legătură a olefinei asimetrice este polarizată, ceea ce se confirmă

prin existența, la asemenea compuși a unui moment electric; astfel, momentul electric al propenei este 0,35 D. Este evident că dubla legătură este polarizată sub influența grupei metil, respingătoare de electroni, în sensul indicat de săgeata curbă



Tocmai această polarizare determină în cazul general ordinea de adiție a elementelor hidracidului



Prin urmare, *cationul moleculei ce se adiționează la olefină atacă atomul de carbon cel mai bogat în hidrogen* (*încărcat negativ*), *iar anionul atacă atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen* (*încărcat pozitiv*).

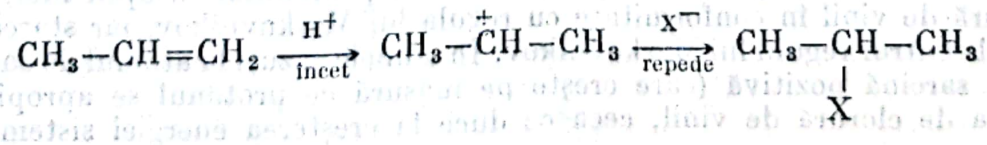
Reacțiile ionice de adiție a hidracizilor, acidului sulfuric, apei, acidului hipocloros, sărurilor mercurice și a altor compuși la olefine au loc în conformitate cu regula lui Markovnikov, în forma ei generală, menționată mai sus

	δ^+	δ^-
$CH_3—CH$	═══	CH_2
	Cl^-	H^+
	Br^-	H^+
	I^-	H^+
	HSO_4^-	H^+
	HO^-	H^+
	HO^-	Cl^+
	CH_3COO^-	$^+HgOOCCH_3$
	Cl^-	J^+

După cum se vede, pentru explicarea regulii lui Markovnikov în cazul reacțiilor de adiție la hidrocarburile olefinice s-au cercetat numai factorii statici (structura moleculei de olefină inițială și structura reactantului).

Regula lui Markovnikov mai poate fi explicată pe o altă cale, independentă, ținînd seama de factorii dinamici (cercetarea complexului activat, a stării de tranziție).

Se știe că adiția hidracizilor la dubla legătură carbon-carbon este o reacție electrofilă în doi timpi, care începe cu adiția protonului, de exemplu



Din cei doi cationi care s-ar putea forma la adiția protonului la propenă cationul izopropil și cationul *n*-propil, primul este mai stabil. Tocmai acest cation se formează în realitate.

Astfel, din cercetarea factorilor dinamici rezultă o a doua explicație, independentă, a regulii lui Markovnikov : *reacțiile de adiție la dubla legătură decurg în sensul formării cationului intermediar cel mai stabil.*

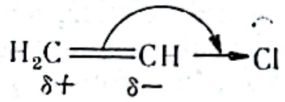
Este ușor de văzut că în reacțiile de adiție la olefine, cercetate mai sus, factorii statici și dinamici acționează în același sens, favorizînd o singură direcție a reacției. În aceste cazuri este greu de apreciat care dintre factori este hotărîtor.

Trecînd la etilene substituite cu clor devine clar că influența hotărîtoare revine factorului dinamic.

Adiția acidului bromhidric la clorura de vinil are loc în conformitate cu regula lui Markovnikov

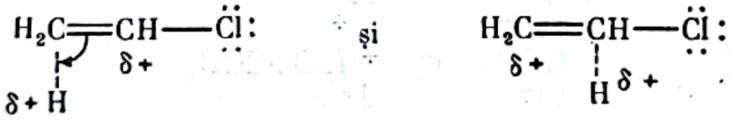
$$H_2C{=}CH{-}Cl + H{-}Br \longrightarrow CH_3{-}CHBr{-}Cl$$

cu toate că în molecula clorurii de vinil, nesupusă reacției, dubla legătură este fără îndoială astfel polarizată, încît atomul de carbon cel mai bogat în hidrogen are o mică sarcină pozitivă

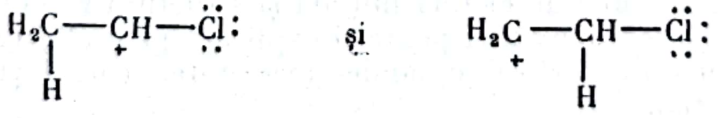


Este ușor de văzut că în reacția clorurii de vinil cu HBr, factorul static (natura polarizației dublei legături sub influența atomului de clor) favorizează adiția acidului bromhidric contrar regulii lui Markovnikov.

Pentru a putea aprecia influența factorilor dinamici în această reacție trebuie să cercetăm două stări de tranziție I și II, sau doi cationi Ia și IIa, care se formează prin intermediul acestor stări de tranziție



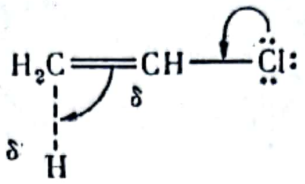
I și II



Ia și IIa

Starea de tranziție I ia naștere la atacul protonului asupra moleculei de clorură de vinil în conformitate cu regula lui Markovnikov, iar starea II, la atacul contrar regulii lui Markovnikov. În ambele cazuri la atomul de carbon apare o sarcină pozitivă (care crește pe măsură ce protonul se apropie de molecula de clorură de vinil, ceea ce duce la creșterea energiei sistemului.

În starea de tranziție I sarcina pozitivă care apare la atomul de carbon poate fi compensată parțial prin deplasarea norului electronic exterior al atomului de clor



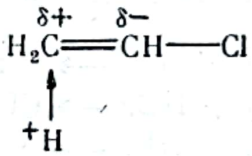
Din această cauză sarcina pozitivă nu este localizată la atomul de carbon (atomul de clor căpătînd într-o măsură oarecare o sarcină pozitivă), ceea ce duce la micșorarea energiei sistemului.

În starea de tranziție II, din cauza particularităților structurale ale acesteia, sarcina pozitivă care apare la atomul de carbon al grupei metilen nu poate fi compensată nici măcar parțial prin deplasarea norului electronic al atomului de clor, deoarece acesta se află la distanță mare. Existența unei sarcini pozitive localizată la atomul de carbon determină o creștere mare a energiei sistemului.

Prin urmare, energia stării de tranziție I va fi mai mică decît energia stării II și de aceea reacția cercetată are loc în conformitate cu regula lui Markovnikov (prin intermediul stării de tranziție I (cu energie de activare mai mică), cu toate că polarizarea moleculei inițiale (factorul static) favorizează reacția inversă.

Întermediar se va forma cationul Ia, mai stabil decît cationul IIa.

Factorul static, care constă în polarizarea nefavorabilă a moleculei pentru adiția HBr după regula lui Markovnikov, se manifestă însă asupra vitezei de reacție. Deoarece apropierea protonului de atomul de carbon care are un oarecare exces de sarcină pozitivă este îngreunată

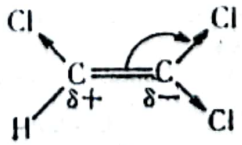


viteza reacției de adiție a HBr la clorura de vinil este mult mai mică decît viteza de adiție a HBr la etilena nesubstituită.

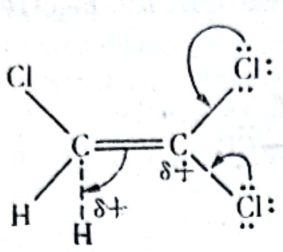
În mod analog se poate explica sensul reacției de adiție a acidului bromhidric la tricloretilenă

$$CCl_2{=}CHCl + HBr \longrightarrow CCl_2Br{-}CH_2Cl$$

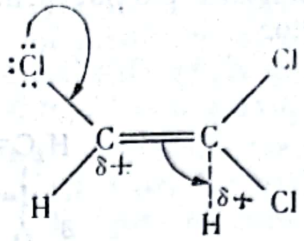
Ca și în cazul clorurii de vinil, caracterul polarizării dublei legături sub influența atomilor de clor favorizează adiția acidului bromhidric contrar regulii lui Markovnikov



Dar din cele două stări de tranziție energia stării de tranziție III va

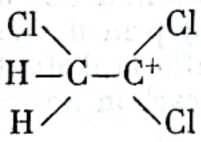


III

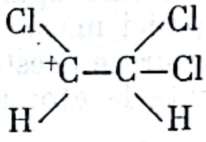


IV

fi mai mică, deoarece sarcina pozitivă de la atomul de carbon se poate repartiza asupra a doi atomi de clor, în timp ce în starea de tranziție IV ea se poate repartiza numai asupra unui singur atom de clor. În consecință, din cei doi cationi intermediari posibili, IIIa și IVa



IIIa



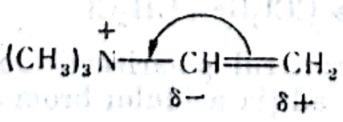
IVa

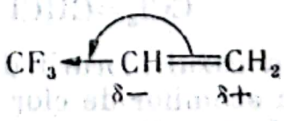
mai stabil este cationul III a. Aceasta determină sensul reacției, care decurge în conformitate cu regula lui Markovnikov. Polarizarea nefavorabilă a dublei legături din tricloretilena inițială și densitatea electronică scăzută la această dublă legătură influențează însă atît de puternic viteza de reacție, încît aceasta poate avea loc numai în prezență de catalizatori (de ex. clorură ferică).

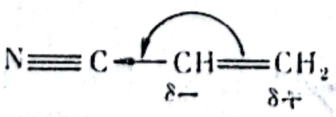
Atunci cînd de atomii de carbon nesaturați ai olefinelor sînt legate grupe puternic atrăgătoare de electroni, elementele hidracizilor se adiționează în sens invers — hidrogenul la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen, iar halogenul, la atomul de carbon cel mai bogat în hidrogen, de exemplu *)

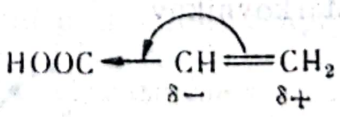
$$(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH=CH_2 + HI \longrightarrow (CH_3)_3\overset{+}{N}-CH_2-CH_2I$$
$$CF_3-CH=CH_2 + HBr \longrightarrow CF_3-CH_2-CH_2Br$$
$$N\equiv C-CH=CH_2 + HBr \longrightarrow N\equiv C-CH_2-CH_2Br$$
$$HOOC-CH=CH_2 + HBr \longrightarrow HOOC-CH_2-CH_2Br$$

În toate aceste cazuri caracterul polarizării dublei legături sub influența grupei vecine, atrăgătoare de electroni, favorizează adiția protonului la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen



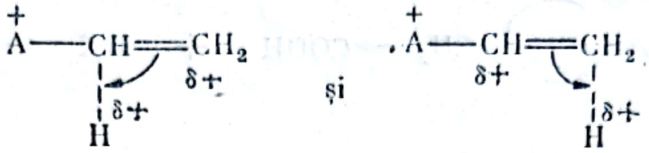






*) Despre adiția radicalică a hidracizilor la olefine, v. p. 241.

Totodată, în toate aceste cazuri cele două stări de tranziție posibile au următoarea formă (A este un atom care poartă o sarcină pozitivă întreagă sau parțială)

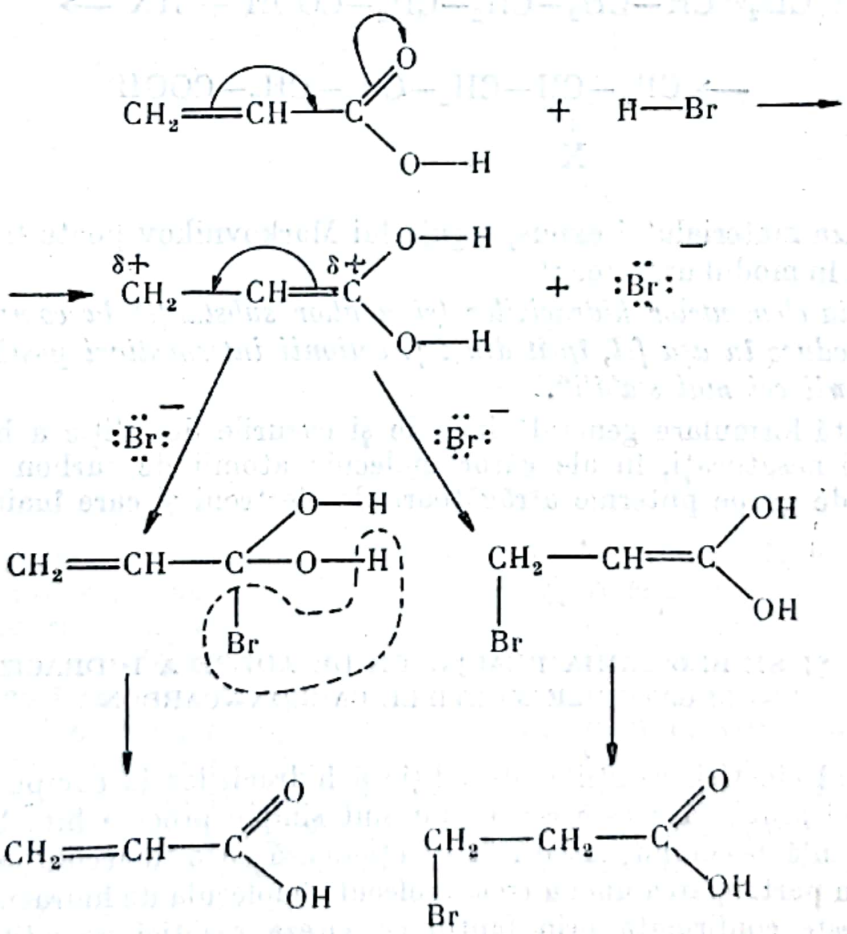


I II

Energia stărilor II este mai mare decît energia stărilor I, din cauza respingerii atomilor încărcați pozitiv, C și A, legați între ei.

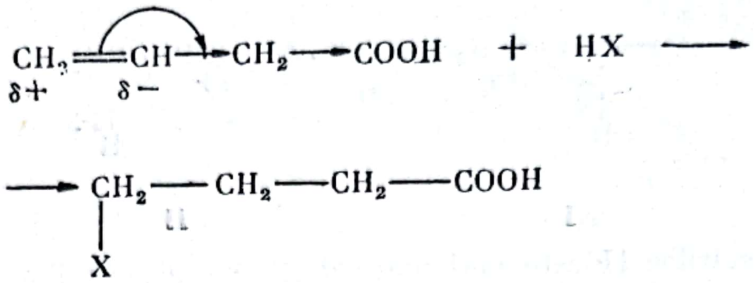
Prin urmare, în cazurile cercetate, atît factorii statici, cît și cei dinamici favorizează decurgerea reacției de adiție astfel ca protonul să se lege de atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen.

Motivul adiției „anormale" a hidracizilor la acizii nesaturați (și la nitrilii lor) s-ar putea explica prin aceea că reacția se produce ca o adiție 1,4 după schema

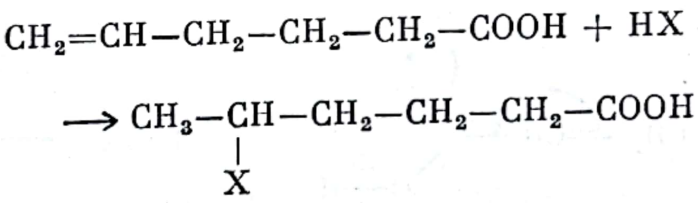


Este interesant că grupa carboxil determină adiția „anormală" a hidracizilor de dubla legătură, chiar atunci cînd ea nu este conjugată cu aceasta,

ca de exemplu în cazul acidului vinilacetic. Întrucît aici nu există un sistem de legături conjugate, adiția are loc în poziția 1,2



Dacă grupa carboxil este așezată la distanță suficient de mare de dubla legătură, adiția hidracidului se produce după regula lui Markovnikov. În acest caz influența părții hidrocarbonate a moleculei, respingătoare de electroni, este mai mare decît influența grupei carboxil, atrăgătoare de electroni, care se stinge destul de repede de-a lungul catenei



Pe baza materialului expus, regula lui Markovnikov poate fi formulată mai general în modul următor :

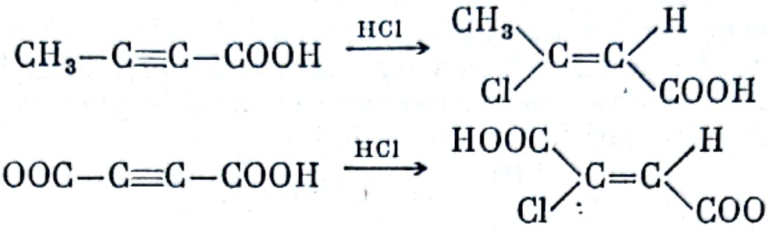
„Adiția elementelor hidracizilor (și a altor substanțe) la compușii nesaturați se produce în așa fel, încît din toți cationii intermediari posibili se formează cationii cei mai stabili“.

Această formulare generală include și cazurile de adiție a hidracizilor la compușii nesaturați, în ale căror molecule atomii de carbon nesaturați sînt legați de grupe puternic atrăgătoare de electroni și care înainte păreau anormale.

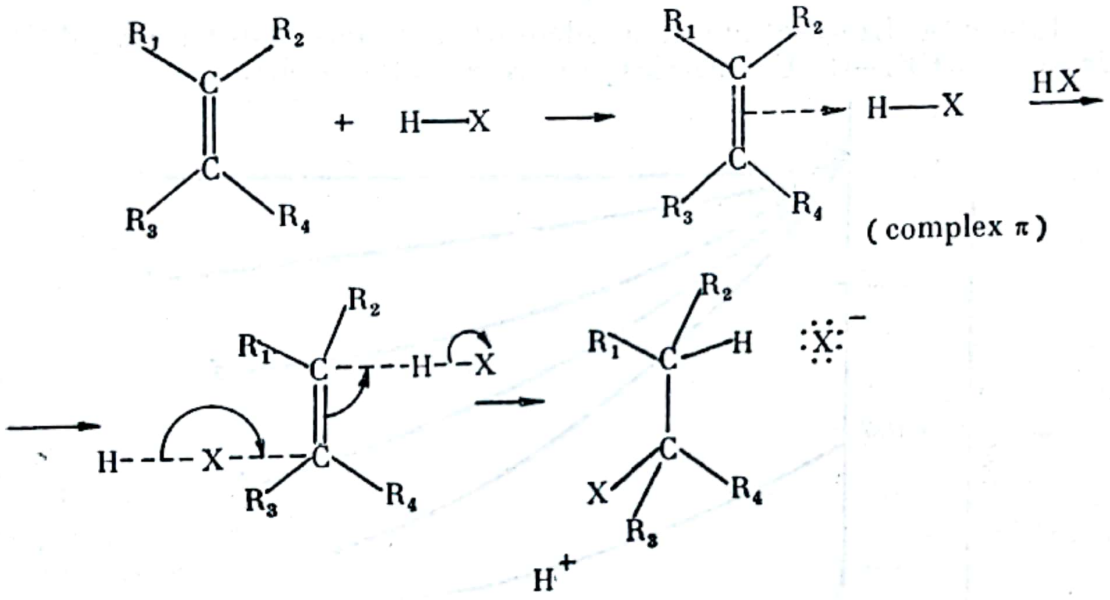
CINETICA ȘI STEREOCHIMIA REACȚIILOR DE ADIȚIE A HIDRACIZILOR LA LEGĂTURILE MULTIPLE CARBON—CARBON

Studiul cineticii reacțiilor de adiție a hidracizilor la compușii etilenici și acetilenici arată că aceste reacții nu sînt simple procese bimoleculare, în care o moleculă de compus nesaturat reacționează cu o moleculă de hidracid, ci decurg cu participarea unei a treia molecule (molecula de hidracid). Această concluzie este confirmată prin faptul că viteza reacției de adiție depinde în măsură mai mare de concentrația hidracizilor decît de concentrația compusului nesaturat.

Reacțiile compușilor HX cu compușii nesaturați sînt adiții trans; datele cele mai sigure, referitoare la mersul stereochimic al adiției au fost obținute în cazul adiției hidracizilor la compușii acetilenici de exemplu



Adiția hidracizilor la olefine are loc, probabil, prin intermediul complexului olefină-hidracid care se formează pe seama unei legături de hidrogen (complex π) *). Reacționînd cu a doua moleculă de hidracid, complexul π dă produsul final al reacției



Stereochimia și cinetica adiției acidului bromhidric la compușii acetilenici au fost cercetate amănunțit de A. E. Șilov și I. V. Smirnov-Zamkov, în cazul esterului dimetilic al acidului acetilen-dicarboxilic [13].

Autorii consideră că sensul stereochimic al adiției este determinat de condițiile de formare a complexului intermediar în momentul reacției.

În acid acetic glacial, în hexan, în nitrometan, sau fără dizolvant, reacția duce la un amestec aproximativ echimolecular de ester brommaleic și bromfumaric. În benzen se obține peste 90% izomer trans. Concentrația, temperatura, adăugarea de peroxizi sau de antioxidanți nu influențează sensibil mersul reacției. La adăugarea LiBr sau $HgBr_2$ se mărește randamentul în produs trans.

*) Olefinele au într-adevăr afinitate față de proton, fiind într-o măsură oarecare baze. Aceasta se vede de exemplu din faptul că, spre deosebire de hidrocarburile saturate, olefinele se dizolvă în acid fluorhidric lichid.

Viteza reacției de adiție este reprezentată printr-o reacție de ordinul III

$$-\frac{d[HBr]}{dt} = kA[HBr]^2$$

unde A este concentrația esterului acetilendicarboxilic.

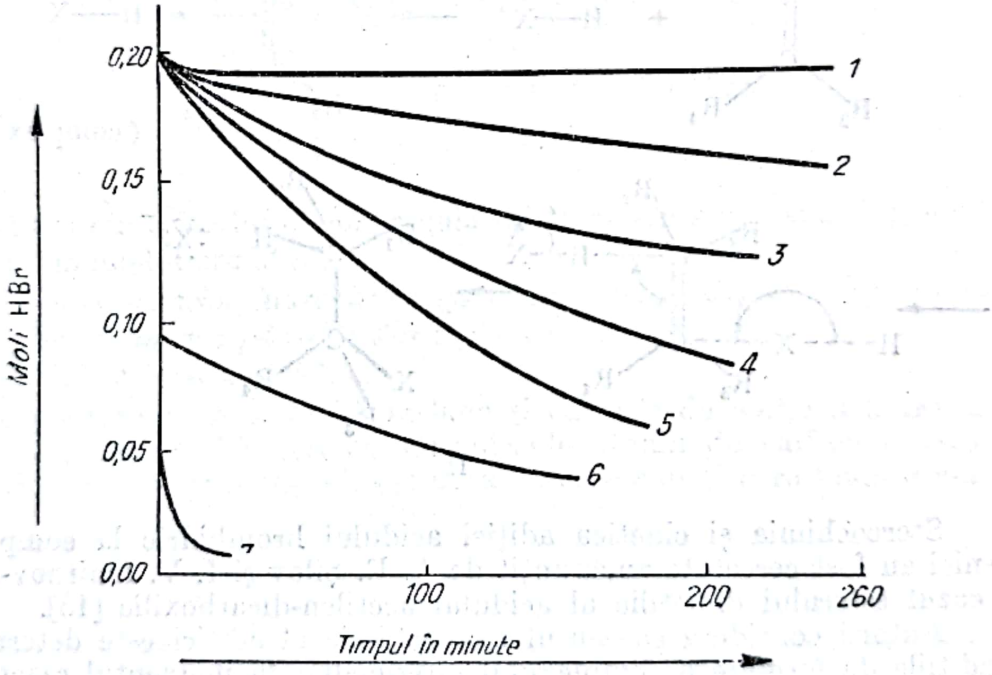
În prezența bromurii de litiu viteza de reacție crește (fig. 1), iar concentrația acidului bromhidric apare în ecuația cinetică la puterea întîia. Datele cinetice sînt descrise satisfăcător de ecuația

$$-\frac{d[HBr]}{dt} = k'A[HBr][Br^-]$$

Viteza de adiție a acidului bromhidric la esterul dimetilic al acidului acetilendicarboxilic depinde foarte mult de dizolvant

K^{20}	în CH_3COOCH	0,21
K^{20}	în C_6H_6	1,86
K°	în C_6H_{14}	5200

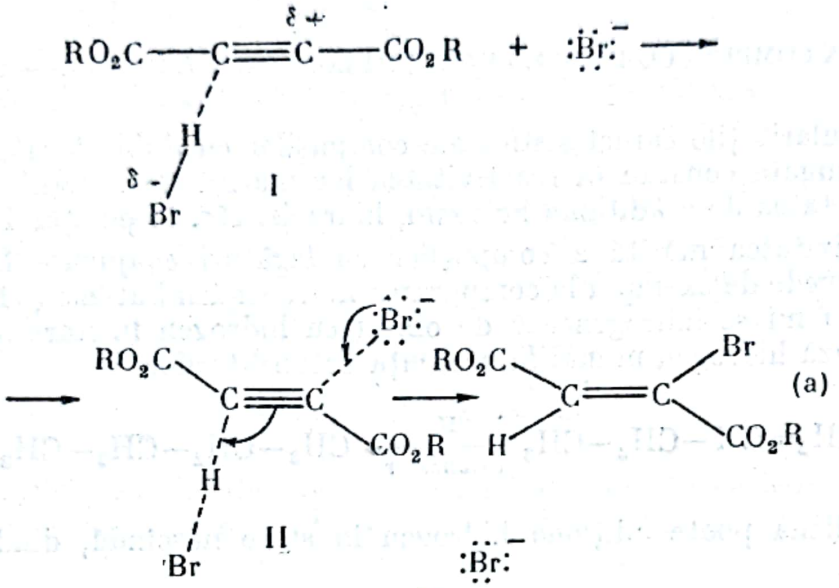
Influența dizolvantului și a adaosurilor asupra vitezei de adiție a HBr la $CH_3OOC-C\equiv C-COOCH_3$ se arată în figura 4.1.



4.1. Influența dizolvantului și a adaosurilor asupra vitezei de adiție a HBr la esterul dimetilic al acidului acetilendicarboxilic. *1—5* — dizolvant acid acetic glacial. *6* — benzen; *7* — hexan. Adaosuri: *1* — anhidridă acetică (0,5 *M*); *2* — apă (*2 M*); *4* — apă (0,1 *M*); *5* — bromură de litiu (0,16 *M*); *3, 6, 7* — fără adaosuri. Temperatura experiențelor *1* — *6*, 20°C; a experienței *7*, 0°C.

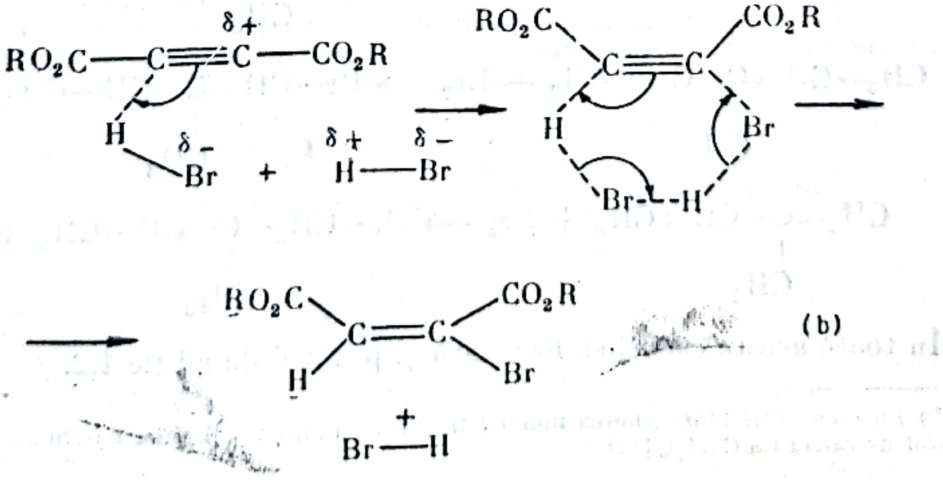
Rezultatele experiențelor sînt interpretate de autori în modul următor. Reacția are loc în doi timpi. Întîi se formează o combinație complexă (un complex π) între esterul nesaturat și HBr. Acest complex reacționează mai departe (în al doilea stadiu) cu o altă moleculă de HBr sau cu anionul de

brom. Primul stadiu determină concentrația complexului în soluție, iar al doilea stadiu (mai lent) determină ordinul și viteza globală a reacției. Sarcinile electrice din complexul inițial se repartizează probabil în prezența Br^- aproximativ așa cum se arată în schema I (a). Grupele încărcate negativ, de exemplu Br^- vor tinde, evident, să se apropie de atomul de carbon pozitiv dinspre partea cea mai îndepărtată de $Br^{\delta-}$, adică în poziția trans (II)



Molecula HBr poate reacționa cu complexul I asemănător ionului Br^- dar, probabil, mai puțin energic, deoarece formării complexului activat i se opune legătura bromului cu protonul.

Pe de altă parte, deoarece molecula de HBr are un centru pozitiv, HBr are posibilitatea să se apropie de complexul I dinspre capătul lui negativ și ca urmare se va produce o adiție cis



Influența naturii dizolvantului și a adaosurilor este, probabil, în legătură cu capacitatea lor de a forma complecși cu HBr. O legătură mai puternică cu HBr duce la micșorarea concentrației complexului I și ca urmare reacția se încetinește.

În consecință, mersul stereochimic al reacției depinde de structura complexului activat, determinată la rîndul său de structura reactanților și de condițiile de reacție.

ADIȚIA LA COMPUȘI CU DUBLE LEGĂTURI CONJUGATE CARBON — CARBON

Particularitățile caracteristice ale compușilor cu duble legături carbon-carbon conjugate constau în reactivitatea lor mărită (în reacțiile de adiție) și în proprietatea de a adiționa halogeni, hidracizi etc. în poziția 1,4.

Reactivitatea mărită a compușilor cu legături conjugate în reacțiile de adiție se vede de exemplu la compararea hidrogenării butenei și butadienei.

Butena nu se hidrogenează de obicei cu hidrogen în stare născîndă*); ea adiționează hidrogen numai în prezența catalizatorilor

$$CH_2=CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{catalizator}]{H} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

Butadiena poate adiționa hidrogen în stare născîndă, dînd 2-butenă

$$CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{2H} CH_3-CH=CH-CH_3$$

Aceasta din urmă se hidrogenează pînă la butan numai în condiții catalitice.

Proprietatea compușilor cu legături conjugate de a da reacții de adiție 1,4 se vede din următoarele exemple

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow Br-CH_2-CH=CH-CH_2-Br$$

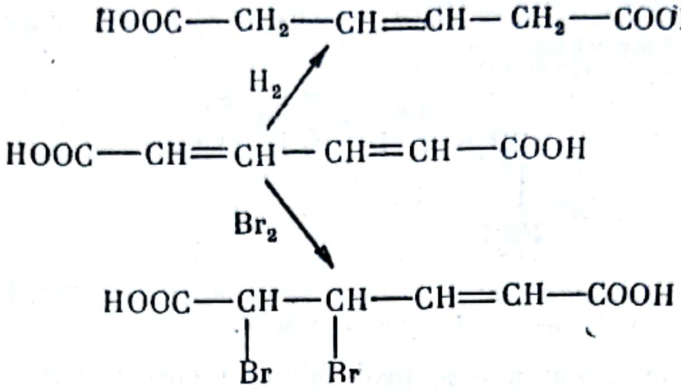
$$CH_3-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow Br-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2Br$$

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow Br-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2Br$$

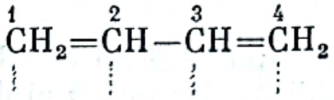
În toate aceste cazuri se formează și produși de adiție 1,2.

*) Face excepție hidrogenarea monoolefinelor cu hidrogen în stare născîndă, obținut din amoniacat de calciu $Ca(NH_3)_6$ [14].

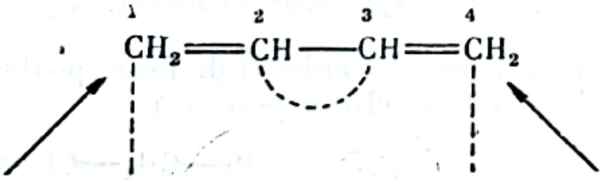
În funcție de natura reactantului, adiția la sistemul conjugat se poate produce fie în poziția 1,4 fie în poziția 1,2, de exemplu în cazul acidului muconic



Pentru a explica adiția 1,4 la sistemele conjugate Thiele a emis ipoteza asupra valențelor parțiale [15]. Conform acestei ipoteze atomii de carbon nesaturați, legați prin duble legături nu-și consumă complet afinitatea lor chimică și de aceea fiecare din acești atomi de carbon păstrează o afinitate reziduală sau o „valență parțială", de exemplu



Valențele parțiale ale atomilor vecini (2 și 3) se saturează reciproc și din această cauză cei mai nesaturați devin atomii 1 și 4, la care se și produce adiția

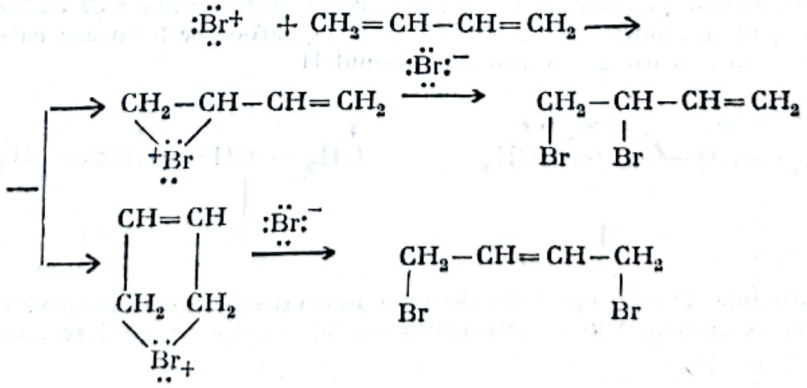


Din punctul de vedere al lui Thiele reacțiile de adiție 1,4 par naturale și ușor de înțeles, dar nu este clar de ce alături de adiția 1,4 se produce și adiția 1,2 (care este uneori predominantă).

Imposibilitatea de a explica adiția 1,2 constituie punctul slab al ipotezei lui Thiele.

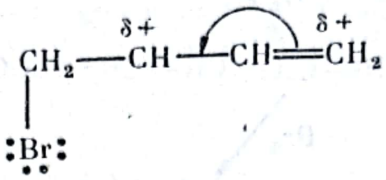
De curînd s-a propus pentru reacțiile de adiție la dublele legături conjugate un mecanism analog mecanismului de adiție la compușii cu duble legături izolate.

Conform acestui mecanism, de exemplu, adiția halogenului la butadienă începe cu adiția cationului de halogen, putîndu-se forma un cation oniu cu ciclu de trei sau cinci atomi



La interacțiunea acestor cationi oniu cu ciclu de trei sau cinci atomi cu anionii de brom s-ar produce adiția 1,2, respectiv 1,4.

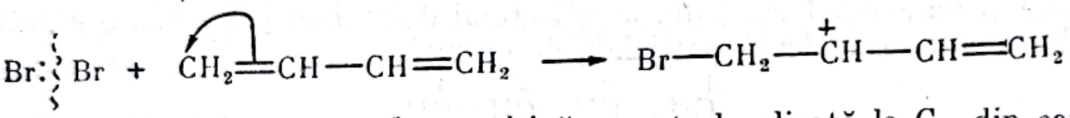
Trebuie însă avut în vedere că formarea unui ciclu oniu este în acest caz mai dificilă decît în cazul adiției la olefine, deoarece nici atomul C_2 și nici atomul C_4 nu au, după adiția ionului Br^+, o sarcină pozitivă întreagă



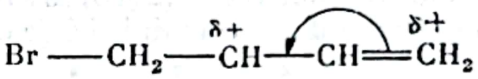
așa cum se întîmplă în cazul adiției cationului de halogen la olefine (v. p. 201. În cazul adiției 1,4 a hidracizilor formarea ciclurilor oniu se exclude în general.

În legătură cu aceasta este probabil mai corect următorul mecanism de reacție [16].

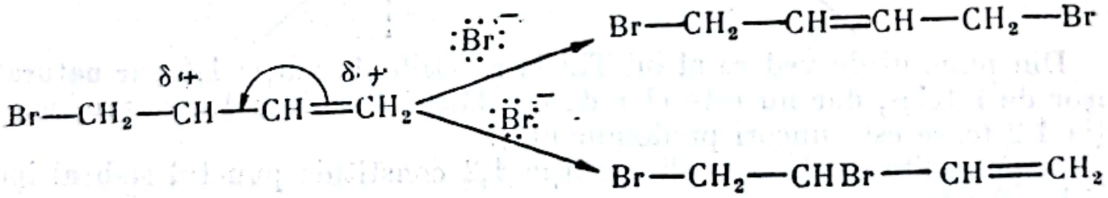
În primul stadiu, cationul de halogen (sau protonul) se adiționează la butadienă *)



În cationul format sarcina pozitivă nu este localizată la C_2, din cauza deplasării spre acesta a perechii de electroni π ai dublei legături vecine

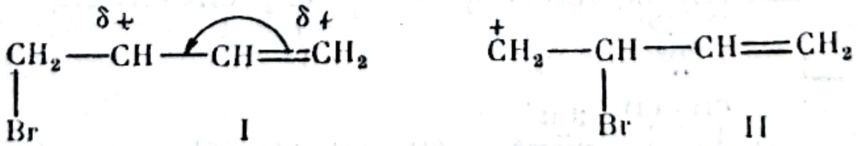


În al doilea stadiu al reacției anionul de brom poate ataca atît atomul de carbon din poziția 2, cît și cel din poziția 4



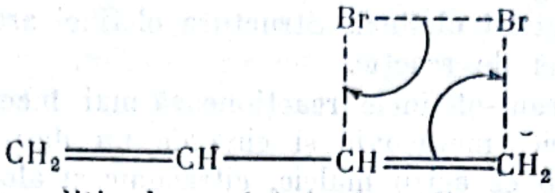
Raportul între produșii de adiție 1,4 și 1,2 formați în reacție trebuie să depindă de condițiile de reacție și de stabilitatea compușilor obținuți.

*) Faptul că Br^+ se adiționează la primul și nu la al doilea atom de carbon rezultă din următorul raționament. La adiția Br^+ la primul atom de carbon se formează cationul I, iar la adiția la al doilea atom de carbon se formează cationul II



Energia cationului II este mai mare, deoarece în acest caz sarcina pozitivă este localizată la un singur atom de carbon. Din această cauză reacția are loc cu formarea intermediară a cationului I.

Astfel, la efectuarea reacției în dizolvanți nepolari (asemănători *n*-hexanului) disocierea Br_2 nu va avea probabil loc și de aceea în reacția bimoleculară trebuie să se producă în special adiția 1,2



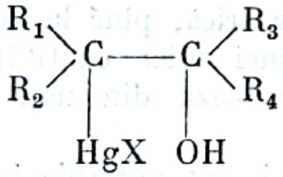
Într-adevăr, la adiția bromului la butadienă în diferiți dizolvanți, procentul de produs de adiție 1,4 scade pe măsura scăderii polarității dizolvantului.

Dizolvant	Temperatura de reacție	Produs de adiție 1,4
CH_3COOH	4°	70
$CHCl_3$	−15°	63
n-C_6H_{14}	−15°	38

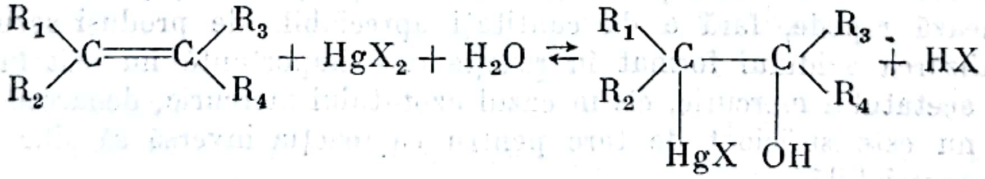
ADIȚIA SĂRURILOR DE METALE GRELE LA COMPUȘII ETILENICI

Dintre reacțiile sărurilor metalelor grele cu compușii nesaturați cele mai studiate sînt reacțiile de adiție a sărurilor de mercur la compușii etilenici și acetilenici [17].

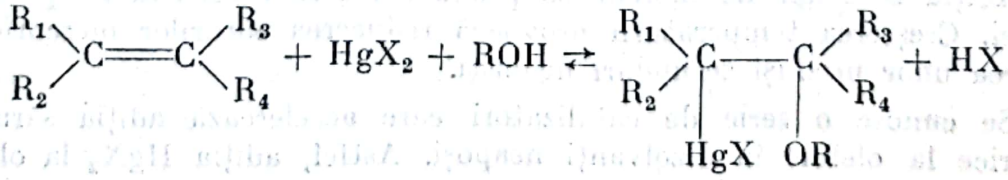
În mediu apos, la compușii etilenici se adiționează sărurile de mercur care se disociază ușor (azotatul, sulfatul, acetatul). Substanțele formate

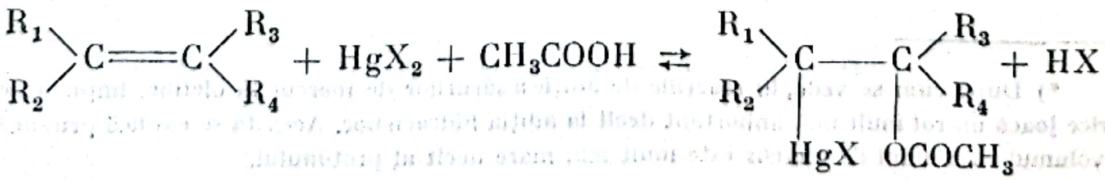


sînt produșii de adiție a resturilor HgX și OH la dubla legătură



În mod analog decurge reacția în alcool sau în acid acetic





Adiția sărurilor de mercur la olefine are loc conform regulii lui Markovnikov, adică atomul de mercur se adiționează la atomul de carbon cel mai bogat în hidrogen.

Influența structurii olefinei. Structura olefinei are o influență remarcabilă asupra vitezei de reacție.

În general, trans-olefinele reacționează mai încet decît izomerii cis. Astfel, acizii fumaric, mezaconic și cinamic nu dau produși de adiție în mediu apos, în timp ce acizii maleic, citraconic și alo-cinamic adiționează normal sărurile de mercur. Prezența grupelor atrăgătoare de electroni în vecinătatea dublei legături îngreunează reacția.

Este interesant că olefinele puternic ramificate reacționează încet cu sărurile de mercur, chiar atunci cînd atomii de carbon nesaturați sînt legați de grupe donoare de electroni. Astfel, tetrametiletilena nu reacționează cu sărurile de mercur, în timp ce difeniletilena asimetrică reacționează încet, dînd produsul normal de adiție*).

Trebuie menționat că nici în cazul dienelor cu legături conjugate și nici în cazul cetonelor α, β-nesaturate nu se observă adiția 1,4 a sărurilor mercurice; adiția se produce întotdeauna în poziția 1,2.

Influența condițiilor de reacție. Reacțiile sărurilor mercurice cu olefinele sînt puternic influențate de pH-ul mediului. Cu toate că acidul împiedică adiția sărurilor de mercur, acestea nu se adiționează în soluție alcalină. Reacția decurge cel mai bine la neutralizarea cu precauție a soluției apoase de sare mercurică, pînă la formarea sării bazice. Aceasta se dizolvă la adăugarea unei mici cantități de olefină; în continuare amestecul de reacție se tratează din nou cu atenție cu o soluție de alcalii etc.

Sensul și viteza reacției sînt puternic influențate de natura sării de mercur folosite. Cei mai potriviți sînt azotații și acetații, deoarece ei se adiționează repede, fără a da cantități apreciabile de produși secundari. Neutralizarea acidului format în reacție este importantă nu atît în cazul adiției acetatului mercuric, cît în cazul azotatului mercuric, deoarece acidul acetic nu este suficient de tare pentru ca reacția inversă să aibă loc cu viteză apreciabilă.

Adiția sărurilor de mercur se produce cel mai bine la temperatura camerei. Creșterea temperaturii provoacă reducerea sărurilor mercurice și formarea unor produși secundari nedoriți.

Se cunosc o serie de catalizatori care accelerează adiția sărurilor mercurice la olefine în dizolvanți neapoși. Astfel, adiția HgX_2 la olefine

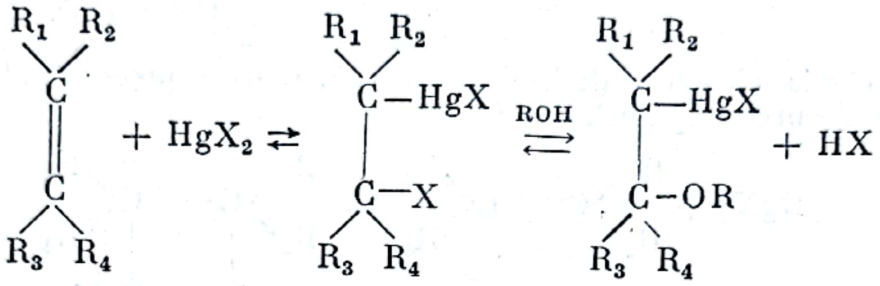
---

*) După cum se vede, în reacțiile de adiție a sărurilor de mercur la olefine, împiedicările sterice joacă un rol mult mai important decît la adiția hidracizilor. Aceasta se explică prin aceea că volumul cationului de mercur este mult mai mare decît al protonului.

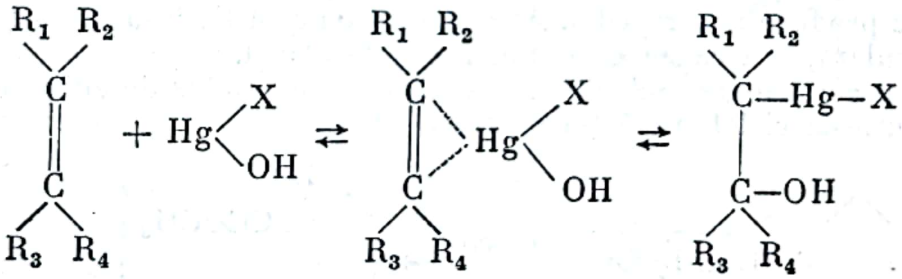
Scanned with OKEN Scanner

în metanol este mult accelerată de peroxizi, de acidul azotic sau de eteratul trifluorurii de bor.

Mecanismul adiției sărurilor de mercur la olefine. Pînă în 1935 majoritatea cercetătorilor considerau că la început olefina adiționează o moleculă de sare mercurică și că produsul format reacționează cu dizolvantul, dînd produsul final al reacției



Sand a expus un alt punct de vedere care se aseamănă formal cu cel adoptat în prezent. El considera că la început, datorită valențelor parțiale ale etilenei, se formează o combinație coordinativă complexă a acesteia cu sarea bazică : această combinație suferă o transpoziție transformîndu-se în produsul final



Aceste puncte de vedere nu prezintă azi decît un interes istoric.

Rezultatele cercetării echilibrului între ciclohexenă și azotatul mercuric în soluție apoasă au constituit singurele dovezi riguroase asupra existenței unui complex coordinativ între olefine și sărurile mercurice.

Aceste rezultate pot fi întrepretate satisfăcător, numai dacă se admite existența a două echilibre care se stabilesc repede [18]

$$C_6H_{10} + Hg^{++} \rightleftarrows C_6H_{10}.\,Hg^{++}$$

$$C_6H_{10} + Hg^{++} + H_2O \rightleftarrows C_6H_{10}.{}^{+}HgOH + H^{+}$$

Ultimul echilibru joacă un rol mult mai important.

Adiția sărurilor de mercur la olefine este o reacție de ordinul II, ceea ce confirmă schema I

$$HgX_2 + ROH \rightleftarrows RO-HgX + HX$$

$$RO-HgX + \underset{R_2}{\overset{R_1}{>}}C=C\underset{R_4}{\overset{R_3}{<}} \rightleftarrows \underset{R_2}{\overset{R_1}{>}}C-C\underset{R_4}{\overset{R_3}{<}} \quad \begin{matrix} OR & HgX \end{matrix} \qquad (I)$$

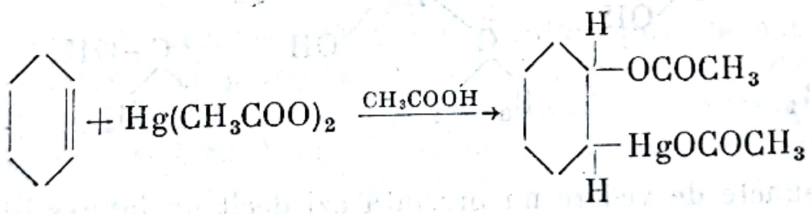
conform căreia alcooliza (hidroliza) sării mercurice precede adiția. Dacă reacția ar decurge după schema II

$$HgX_2 + \underset{R_2}{\overset{R_1}{>}}C=C\underset{R_4}{\overset{R_3}{<}} \rightleftarrows \underset{R_2}{\overset{R_1}{>}}C-C\underset{R_4}{\overset{R_3}{<}} \quad \begin{matrix} X & HgX \end{matrix}$$

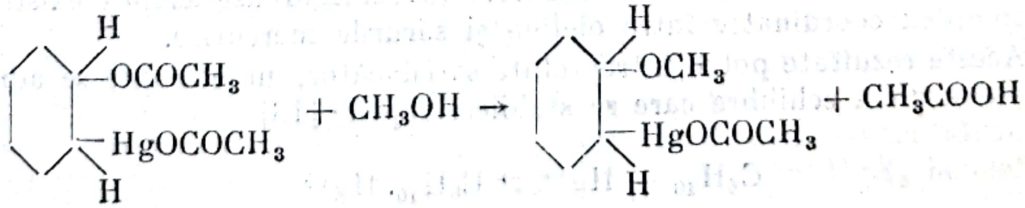
$$\underset{R_2}{\overset{R_1}{>}}C-C\underset{R_4}{\overset{R_3}{<}} \quad \begin{matrix} X & HgX \end{matrix} + HOR \rightleftarrows \underset{R_2}{\overset{R_1}{>}}C-C\underset{R_4}{\overset{R_3}{<}} \quad \begin{matrix} OR & Hg \end{matrix} + HX \qquad (II)$$

ordinul de reacție ar fi determinat de alcooliză (cercetări speciale au dovedit că adiția se produce mai repede). Alcooliza trebuie să fie însă o reacție pseudounimoleculară, din cauza excesului mare de alcool.

Pentru confirmarea schemei I s-a obținut un produs de adiție a acetatului mercuric la ciclohexenă (în acid acetic)



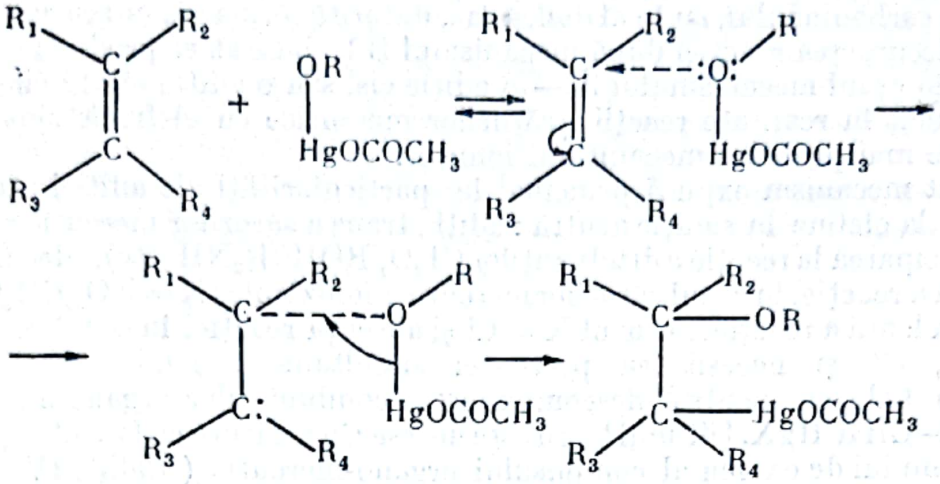
Aceasta s-a supus alcoolizei în metanol



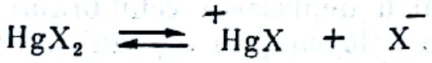
Studiul cineticii acestor reacții (adiția acetatului mercuric și alcooliza cu metanol) a arătat că ambele decurg atît de încet, încît posibilitatea ca adiția sărurilor mercurice la olefine să se facă după schema II se exclude din considerente cinetice.

În prezent sînt de luat în considerație două mecanisme de adiție a sărurilor mercurice la olefine, reprezentate mai jos

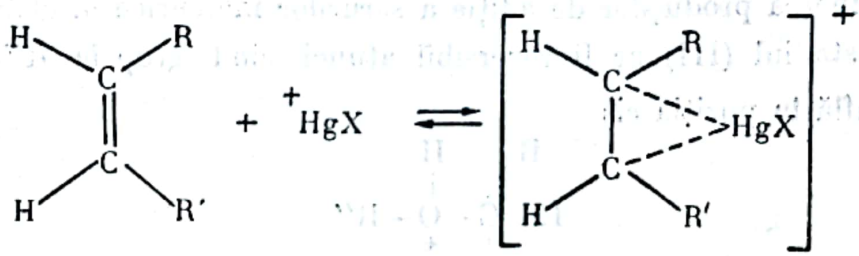
A



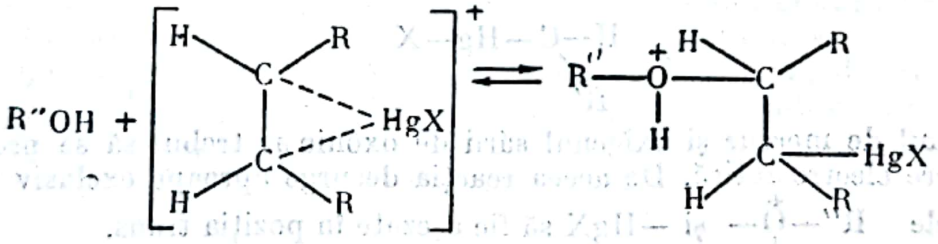
B



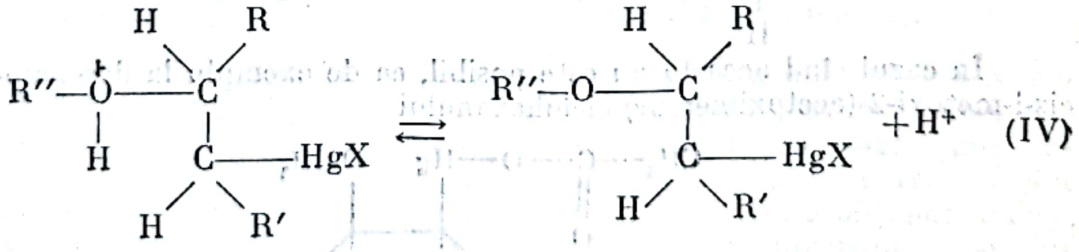
(I)



(II)



(III)



(IV)

Mecanismul A constă în adiția moleculară a sării alcoximercurice (sau a sării bazice) la olefină. Cu toate că nimeni nu a dovedit existența acetatului de metoximercur în soluția metanolică a acetatului mercuric se presupune că el poate exista în amestecul de echilibru, formîndu-se foarte repede.

Mecanismul B este ionic.

Configurația olefinei se păstrează în primul caz datorită perechii libere de electroni a carbanionului, iar în al doilea caz, datorită formării unui cation ciclic.

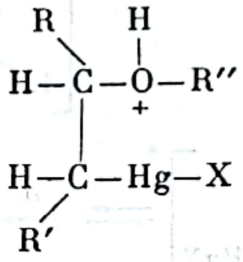
La decurgerea reacției după mecanismul B trebuie să se producă o adiție trans, iar în cazul mecanismului A — o adiție cis, sau o adiție mixtă cis-trans.

Întrucît în realitate reacțiile sărurilor mercurice cu olefinele sînt adiții trans, pare mai probabil mecanismul ionic B.

Acest mecanism explică principalele particularități ale adiției sărurilor mercurice la olefine în soluție neutră : adiția trans a sărurilor mercurice la olefine, participarea la reacție a dizolvanților (H_2O, ROH, R_2NH etc), decurgerea mai rapidă a reacției în cazul sărurilor mercurice ionizabile ($X = NO_3, CH_3COO$), decurgerea lentă a reacției în cazul X = Cl și absența reacției în cazul X = CN sau CNS, cît și necesitatea prezenței simultane a ionilor de hidrogen și de halogen pentru descompunerea combinațiilor organo-mercurice $R''OCHR—CHR'HgX$. Ultimul lucru este necesar în legătură cu faptul că pentru atacul atomului de oxigen al compusului organo-mercuric (stadiile IV și III), care duce la formarea alcoolului R''OH și a cationului ciclic, sînt necesari ionii de hidrogen, iar pentru deplasarea echilibrului I în sensul formării HgX_2 sînt necesari ionii de halogen (sau alți anioni care au afinitate mare față de ^+HgX, ca $COCN^-$, CNS^-, dar nu NO^-_3, HSO^-_4 etc.).

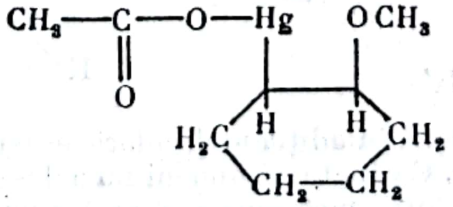
Schema de mai sus explică și păstrarea configurației olefinei inițiale la descompunerea produșilor de adiție a sărurilor mercurice la olefine.

Dacă stadiul (III) ar fi reversibil atunci cînd grupele $R''—\overset{+}{O}(H)—$ și —HgX se află în poziția cis



între atomul de mercur și oxigenul sării de oxoniu ar trebui să se producă o respingere electrostatică. De aceea reacția decurge aproape exclusiv astfel ca grupele $R''—\overset{+}{O}(H)—$ și —HgX să fie așezate în poziția trans.

În cazul cînd aceasta nu este posibil, ca de exemplu la descompunerea cis-1-metoxi-2-(acetoximercur)-ciclohexanului



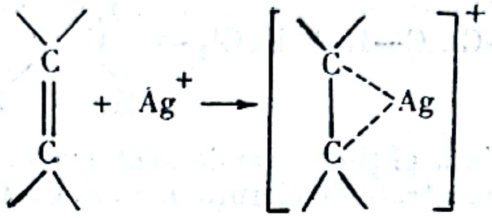
reacția are loc de 50 de ori mai încet decît în cazul izomerului trans.

Dacă descompunerea se produce cu izomerizarea olefinei, atacul se produce probabil la atomul de mercur. Aceasta are loc în cazul reactanților care au o afinitate deosebit de mare față de atomul de mercur

$$R''OCHR—CHR'HgBr + X^- \rightarrow R''—O—CHR—\ddot{C}HR' + XHgBr$$

Carbanionul format trebuie să se descompună într-un anion alcoxil și acel izomer al olefinei care este termodinamic mai stabil.

Problema structurii electronice a ionului de mercuriniu nu este încă rezolvată. Ioni analogi se formează, probabil la dizolvarea olefinelor în soluții de săruri de argint



La studiul spectrelor Raman ale multor complecși de acest gen s-a constatat o scădere a frecvenței dublei legături, ceea ce concordă cu ipoteza că olefina furnizează electronii săi π pentru a forma legătura cu cationul metalic.

Rezumînd datele asupra mecanismului reacției de adiție a sărurilor mercurice la olefine, trebuie menționată analogia ei cu adiția halogenilor. Deosebirea între aceste reacții constă în aceea că ionii (cationii) de mercuriniu sînt probabil mai stabili decît compușii oniu ai halogenilor.

Analog sărurilor de mercur se adiționează la olefine și triclorura de arsen de exemplu

$$CH_2=CH_2 + AsCl_3 \rightarrow Cl—CH_2—CH_2—AsCl_2$$

Reacția se efectuează fără dizolvant, în prezența clorurii de aluminiu. Stereochimia și cinetica acestei reacții nu au fost studiate.

Spre deosebire de compușii mercurului și arsenului, descriși mai sus, numeroși produși de adiție a olefinelor la sărurile de argint, cupru, zinc, paladiu, platină, de tipul $(CH_3)_2C=CH_2 \cdot 2ZnCl_2$; $KCl \cdot PtCl_2 \cdot C_2H_4$; $PtCl_2 \cdot C_2H_4$ nu sînt combinații organo-metalice, ci combinații complexe.

ADIȚIA SĂRURILOR DE METALE GRELE LA HIDROCARBURILE ACETILENICE

Primele cercetări referitoare la adiția sărurilor mercurice la hidrocarburile acetilenice au fost efectuate de M.G. Kucerov [19] care a stabilit, în cazul acetilenei și alilenei, compoziția produșilor obținuți și a izolat la descompunerea lor în mediu acid acetaldehida și acetona. Această reacție și-a găsit o importantă utilizare practică. Ea stă astăzi la baza obținerii industriale a acetaldehidei, prin adiția apei la acetilenă în prezența sulfatului mercuric și a acidului sulfuric

$$H—C\equiv C—H + H_2O \xrightarrow[(H_2SO_4)]{Hg^{2+}} CH_3—C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$$

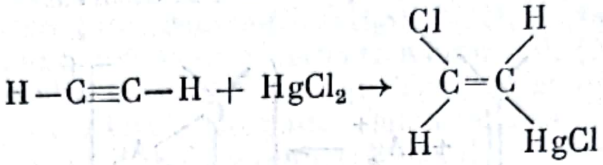
Scanned with OKEN Scanner

Reacția decurge cu formarea intermediară a produsului de adiție al sării mercurice la acetilenă. Acest produs se descompune în mediu de acid sulfuric, dînd acetaldehidă.

Adiția sărurilor de mercur la hidrocarburile acetilenice asimetrice are loc în conformitate cu regula lui Markovnikov, de exemplu

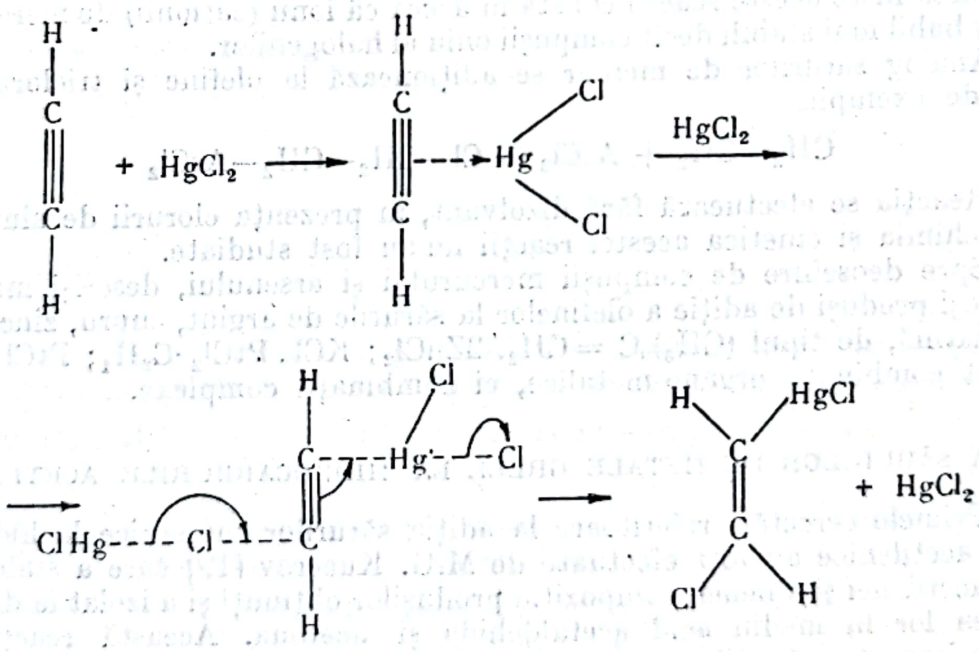
$$CH_3—C{\equiv}CH + HgCl_2 \rightarrow CH_3—CCl{=}CHHgCl$$

Cel mai mult studiată a fost reacția acetilenei cu soluția apoasă de clorură mercurică, care are loc după schema



Produșii de reacție se obțin cu randament optim la saturarea cu acetilenă a unei soluții concentrate de clorură mercurică în acid clorhidric apos de 15% [20]

Reacția decurge exclusiv ca o adiție trans. Studiul cineticii reacției, efectuat de I. V. Smirnov-Zamkov și E. A. Șilov [21] a arătat că la fel ca în cazul adiției hidracizilor, la început se formează un complex π între acetilenă și clorura mercurică $C_2H_2 . HgCl_2$, care în al doilea stadiu al reacției reacționează cu a doua moleculă de clorură mercurică



Derivații acetilenici adiționează trihalogenurile de arsen sau alchil (aril) diclorarsine în prezența $AlCl_3$, cu formarea unui amestec de compuși organici ai arsenului, după schema

$$nRC{\equiv}CR' + AsCl_3 \rightarrow (RCCl{=}CR')_n\, AsCl_{3-n}$$
$$nRC{\equiv}CR' + R''AsCl_2 \rightarrow (RCCl{=}CR')_n\, As(Cl_{2-n})\, R''$$

unde R,R′ = alchil, aril, hidrogen, carboxil, R″=alchil, aril, clor, n = 1, 2, 3.

Acetilena adiționează în condiții analoge pentaclorura de stibiu (în prezența clorurii mercurice)

$$HC{\equiv}CH + SbCl_5 \xrightarrow{(HgCl_2)} ClCH{=}CHSbCl_4$$

ADIȚIA NUCLEOFILĂ LA COMPUȘII NESATURAȚI

Reacțiile de adiție a halogenilor, hidracizilor și sărurilor de metale grele la compușii nesaturați, cercetate mai sus, încep cu atacul cationului asupra moleculei compusului nesaturat și de aceea fac parte din reacțiile de adiție electrofilă. Prezența grupelor donoare de electroni în vecinătatea dublei legături ușurează reacția de adiție electrofilă; dimpotrivă, grupele atrăgătoare de electroni îngreunează aceste reacții (v. p. 205). Se poate presupune că existența unor grupe puternic atrăgătoare de electroni în vecinătatea dublei legături va micșora atît de mult densitatea de electroni a legăturii carbon—carbon și va îngreuna într-atît reacțiile de adiție electrofilă, încît va deveni posibilă decurgerea simultană sau chiar preponderentă a reacțiilor de adiție nucleofilă care încep cu atacul anionului asupra moleculei compusului nesaturat.

Experiența confirmă această ipoteză. S-a găsit că adiția halogenilor la acizii maleic și fumaric, la bromura de vinil și la clorura de alil se accelerează în prezența clorurii sau bromurii de litiu [22], deci este catalizată de anionii de halogen. Deoarece din cele două stadii ale reacției de adiție a moleculei de halogen la olefină numai primul stadiu — adiția cationului sau anionului de halogen — poate fi un proces lent, este clar că în cazurile enumerate mai sus primul stadiu constă, probabil, în adiția anionului de halogen la olefină, de exemplu

$$HOOC{-}CH{=}CH{-}COOH + Cl^- \xrightarrow{\text{încet}} HOOC{-}\underset{\cdot\cdot}{C}H{-}\underset{Cl}{\underset{|}{C}}H{-}COOH$$

Adăugarea LiCl va accelera această reacție, datorită creșterii concentrației anionilor de clor.

Al doilea stadiu al reacției care este un proces pur ionic are loc mult mai repede și din această cauză ea nu poate influența viteza globală de adiție a halogenului la complexul nesaturat

$$HOOC{-}\underset{\cdot\cdot}{C}H{-}\underset{Cl}{\underset{|}{C}}H{-}COOH + :\ddot{C}l^+ \xrightarrow{\text{repede}} HOOC{-}\underset{Cl}{\underset{|}{C}}H{-}\underset{Cl}{\underset{|}{C}}H{-}COOH$$

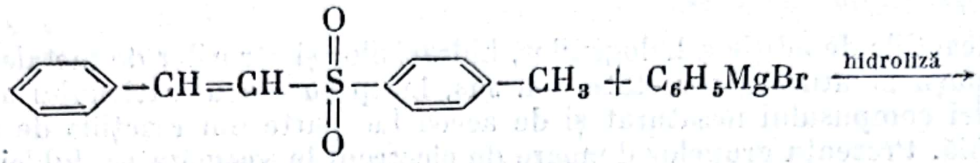
Reacțiile de adiție nucleofilă sînt relativ puțin răspîndite. Ele se limitează în majoritatea cazurilor la compușii în care dubla legătură se găsește sub influența unor grupe atît de puternic atrăgătoare de electroni ca

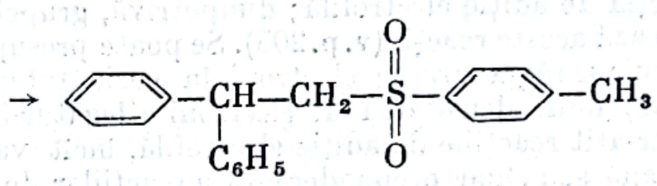
$$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R;\quad -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR;\quad -C{\equiv}N;\quad -\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-R;\quad -CF_3$$

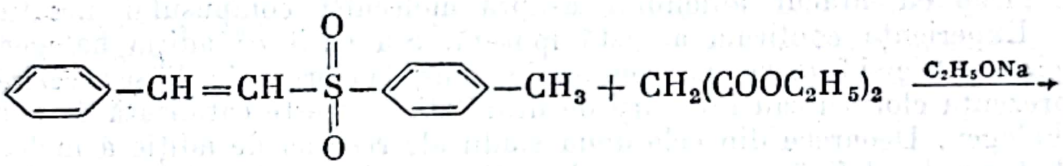
și care se supun acțiunii unor reactanți nucleofili puternici, ca RMgX; NaOAlk; KCN.

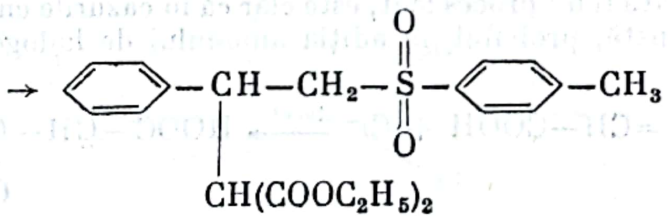
Dăm încă cîteva exemple de reacții de adiție nucleofilă.

Din reacțiile nucleofile face parte adiția bromurii de fenilmagneziu, a alcoolului sau a esterului malonic la vinilsulfone. Acești reactanți nu se adiționează de obicei la duble legături izolate

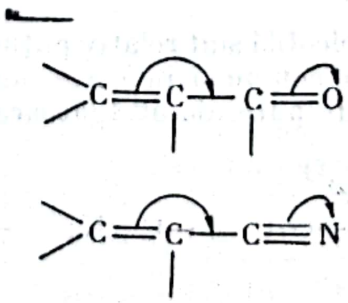








Capacitatea de a adiționa reactanți nucleofili se manifestă la cetone, aldehide și nitrili α, β-nesaturații. În acești compuși dubla legătură carbon—carbon este mult mai puțin activă față de reactanții electrofili, iar grupa carbonil manifestă o reactivitate scăzută față de reactanții nucleofili. Motivul acestei comportări constă în conjugarea dublelor legături carbon—carbon și carbon—oxigen (carbon—azot)



Un exemplu de adiție nucleofilă este reacția esterului acidului cinamic cu esterul malonic, în prezența unui catalizator bazic

$$C_6H_5-CH=CH-COOC_2H_5 + CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{C_2H_5ONa}$$

$$\rightarrow C_6H_5-\underset{\displaystyle CH(COOC_2H_5)_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOC_2H_5$$

În multe cazuri de adiție nucleofilă la compușii α,β-nesaturați nu este clar dacă adiția se face la dubla legătură carbon—carbon, sau dacă la început are loc o adiție 1,4 urmată de transpoziție, care duce la cetonizare.

Așa de exemplu, adiția unui derivat organo-magnezian la benziliden acetofenonă poate avea loc pe două căi

I

$$C_6H_5-\overset{\delta+}{CH}=\overset{\delta-}{CH}-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_5 + R-MgX \longrightarrow$$

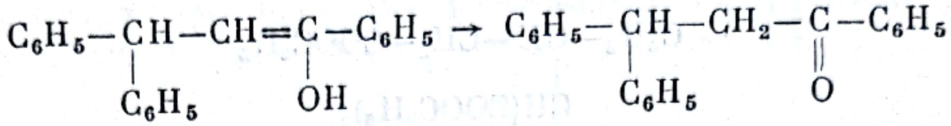
$$\longrightarrow C_6H_5-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle MgX}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_5 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow C_6H_5-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_5$$

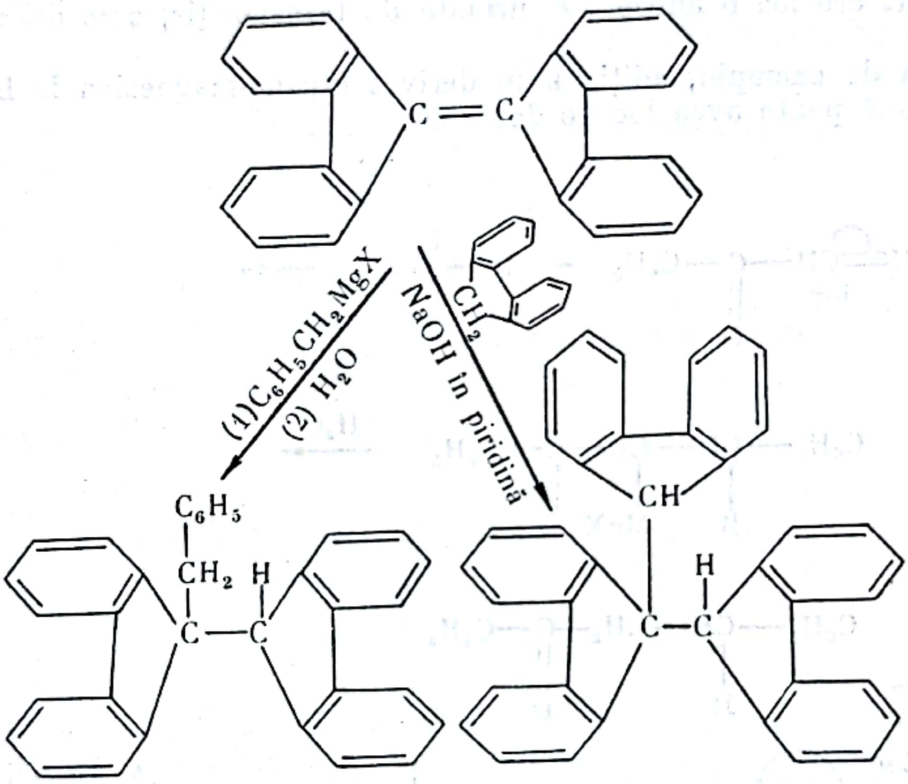
II

$$C_6H_5-\overset{\delta+}{CH}=CH-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_5 + R-MgX \longrightarrow$$
$$\qquad\qquad\qquad

Faptul că în această reacție se produce într-adevăr o adiție 1,4 (mecanismul II) a fost dovedit prin izolarea unui enol cristalin pur, obținut la hidroliza enolatului de magneziu. Acest enol se transformă încet în cetona izomeră

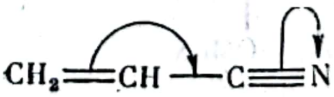


Se cunosc însă reacții de adiție la compușii α, β-nesaturați, unde adiția 1,4 este imposibilă, de exemplu [23]



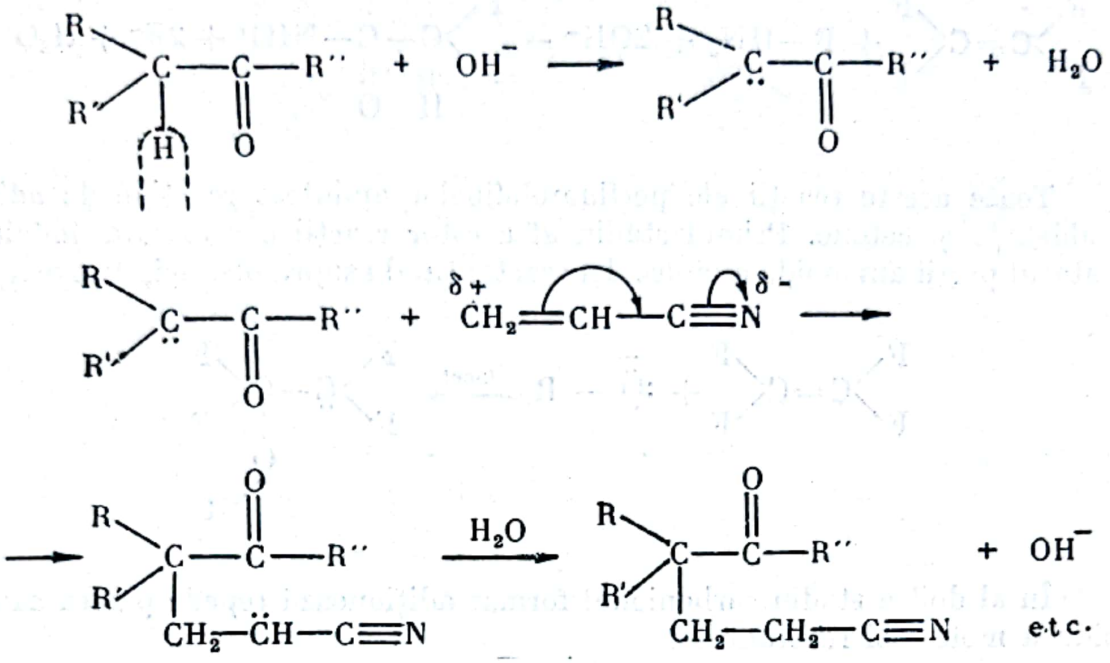
Evident că adiția 1,4 este imposibilă și în cazul perfluorolefinelor (v. p. 233).

Dubla legătură din acrilonitril este foarte reactivă față de reactanții nucleofili, din cauza influenței puternic atrăgătoare de electroni a grupei nitril



Acrilonitrilul adiționează nu numai fenoli, hidrogen sulfurat și alcooli dar și compuși cu grupă metilen sau metin activă (cetone, aldehide, nitroderivați). Această adiție poartă numele de reacție de cianetilare, deoarece grupa β-cianetil ocupă locul atomului de hidrogen reactiv.

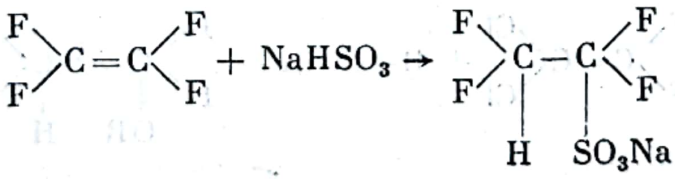
Mecanismul acestei reacții poate fi reprezentat, de exemplu în cazul cianoetilării în modul următor



Proprietăți puternic atrăgătoare de electroni au atomii de fluor; de aceea, acumularea lor la dubla legătură carbon—carbon micșorează atît de mult densitatea ei electronică, încît, spre deosebire de olefine, perfluorolefinele sînt compuși electrofili adevărați. Astfel, de exemplu, tetrafluoretilena adiționează cu greu reactanți electrofili, ca acidul bromhidric.

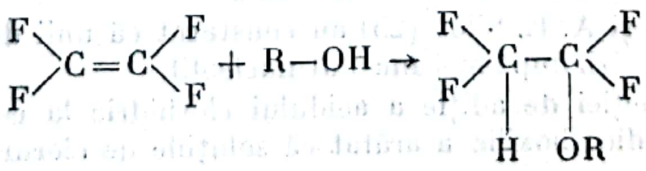
Dimpotrivă, adiția reactanților nucleofili decurge ușor [24]. Aceste reacții sînt accelerate de catalizatorii bazici.

În soluții apoase de bisulfit are loc adiția ionului HSO_3^-, cu formarea sării de sodiu a acidului tetrafluoretansulfonic

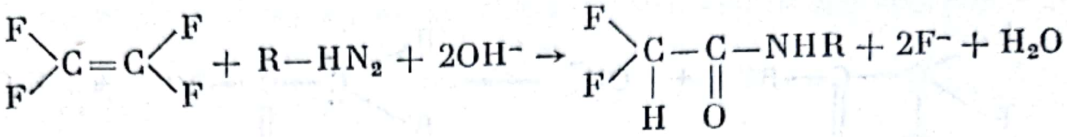


(simultan se produce hidroliza, cu formarea acidului difluoracetic).

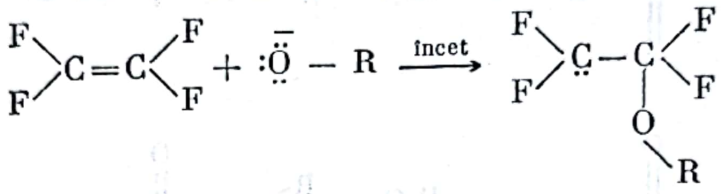
În prezența alcoxizilor tetrafluoretilena adiționează ușor alcooli



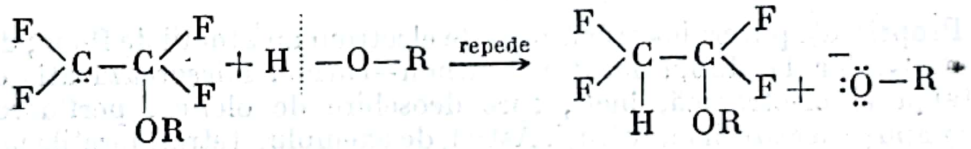
În aceleași condiții tetrafluoretilena reacționează cu aminele alifatice



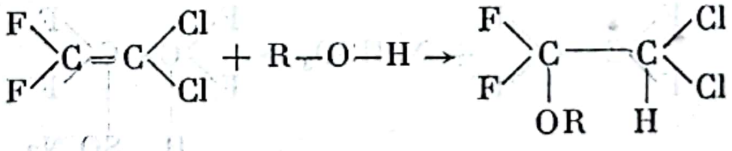
Toate aceste reacții ale perfluorolefinelor amintesc reacțiile de adiție la aldehide și cetone. Primul stadiu al acestor reacții constă fără îndoială în atacul părții anionoide a moleculei reactantului asupra olefinei, de exemplu



În al doilea stadiu carbonionul format adiționează repede partea cationoidă a moleculei reactantului



În reacțiile de adiție la fluorolefine cu structură asimetrică anionul moleculei ce se adiționează se leagă de atomul de carbon „cel mai fluorurat", de exemplu



Aceasta se explică prin faptul că legătura C—F este mai polarizată decît legătura C—Cl și deci anionul de carbon legat de fluor are o sarcină pozitivă mai mare, care ușurează atacul anionului.

E. A. Șilov și A. E. Șilov [25] au constatat că unii derivați acetilenici adiționează hidracizii după mecanismul nucleofil.

Studiul reacției de adiție a acidului clorhidric la esterul dimetilic al acidului acetilendicarboxilic a arătat că soluțiile de clorură de litiu în acid

acetic glacial pot da cu esterul acetilendicarboxilic un produs de adiție a HCl

$$CH_3OOC-C\equiv C-COOCH_3 + LiCl + CH_3COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} H \\ CH_3OOC \end{matrix}\!\!>\!C=C<\!\!\begin{matrix} COOCH_3 \\ Cl \end{matrix} + CH_3COOLi$$

Esterul clorfumaric format nu poate adiționa HCl în aceleași condiții.

Este interesant că la concentrații egale de reactanți și în condiții identice adiția HCl din soluția de LiCl în acid acetic se produce mai repede decît în cazul soluțiilor de HCl ca atare.

Adiția HCl din soluția de LiCl în CH_3COOH se exprimă prin ecuația

$$-\frac{dc}{dt} = K_2AC,$$

unde A este concentrația esterului acetilendicarboxilic, iar C — concentrația clorurii; $K_2 = 3{,}4.10^{-4}$ moli. l^{-1}. min^{-1} la 30°C. Cu acid clorhidric liber adiția este de asemenea o reacție de ordinul II, dar $K_2 = 0{,}9.10^{-4}$ moli. l^{-1}. min^{-1} la 30°C. Cînd soluția conține simultan LiCl și HCl, aceștia reacționează cu esterul acetilendicarboxilic, independent unul de altul. Alți acizi tari, de exemplu acidul tricloracetic nu influențează viteza reacției cu LiCl.

Moleculele nedisociate ale acidului acetilendicarboxilic reacționează aproape tot atît de repede cu soluțiile apoase de NaCl și HCl. Este evident că viteza de adiție a HCl este determinată de concentrația ionului de clor și nu depinde de concentrația ionilor de hidrogen.

Nici sarea neutră și nici sarea acidă a acidului acetilendicarboxilic nu reacționează în mod apreciabil cu soluțiile acetice de cloruri.

Bromurile și iodurile se comportă analog clorurii de litiu, dar sînt mult mai active. LiBr în acid acetic glacial reacționează cu esterul acetilendicarboxilic aproximativ de 5 ori mai repede, decît LiCl; HI se adiționează din soluție de KI (în acid acetic de 80%) de 260 ori mai repede, decît HCl din LiCl în condiții experimentale identice.

Datele experimentale de mai sus permit să se tragă concluzia că reacția de adiție a HCl la acidul acetilendicarboxilic din soluții de săruri începe cu atacul nucleofil al LiCl asupra moleculei derivatului acetilenic

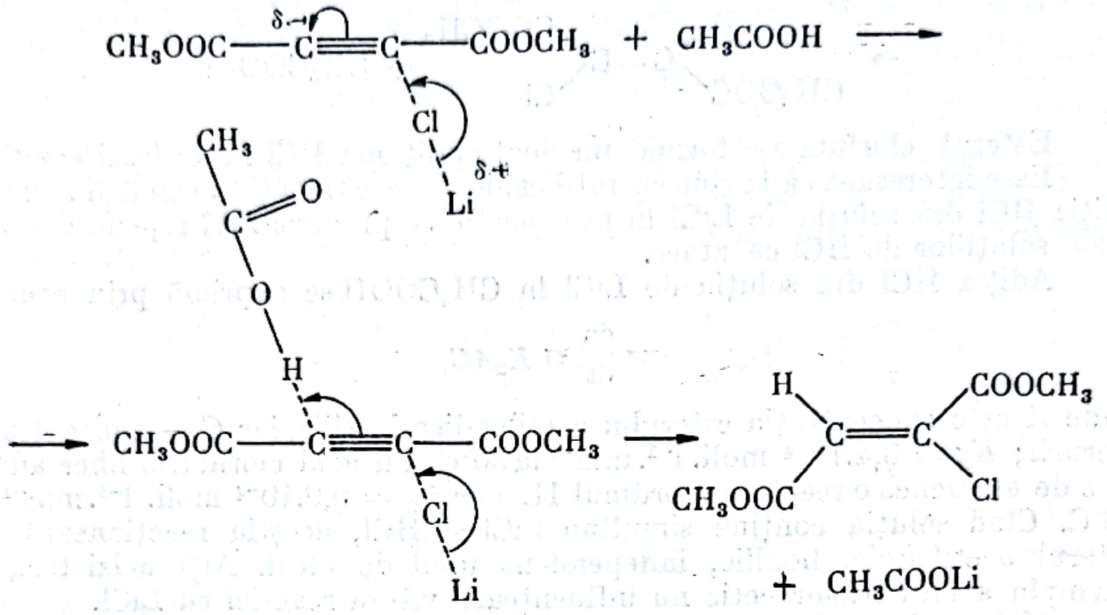
$$CH_3OOC-C\equiv C-COOCH_3 + \overset{\delta+}{Li}-\overset{\delta-}{Cl} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3OOC-\overset{\delta-}{C}\equiv C-COOCH_3$$

$$Cl$$

$$\overset{\delta+}{Li}$$

În al doilea stadiu al reacției complexul LiCl cu esterul acetilendicarboxilic reacționează cu molecula de acid acetic



Viteza reacției este însă limitată de interacțiunea derivatului acetilenic cu LiCl, iar al doilea stadiu al reacției nu se manifestă în ecuația cinetică.

Dacă se adoptă această schemă, este ușor de înțeles de ce moleculele de HCl sînt mai puțin active decît moleculele de LiCl : afinitatea nucleofilă a HCl este micșorată prin legarea clorului cu protonul. Se poate de asemenea înțelege activitatea mărită a LiBr și în special a LiI, în comparație cu LiCl, deoarece tăria nucleofilă a anionilor de halogen crește în ordinea

$$F < Cl < Br < I$$

Caracterul nucleofil al reacției de adiție a HCl din soluții de clorură a fost confirmat prin studiul cineticei unor reacții analoge.

S-a constatat, de exemplu, că înlocuirea grupei $COOCH_3$ prin H sau C_6H_5 încetinește adiția hidracizilor

După cum se vede din figura 4.2 viteza de adiție a HI din soluții de KI în acid acetic de 80% scade în ordinea

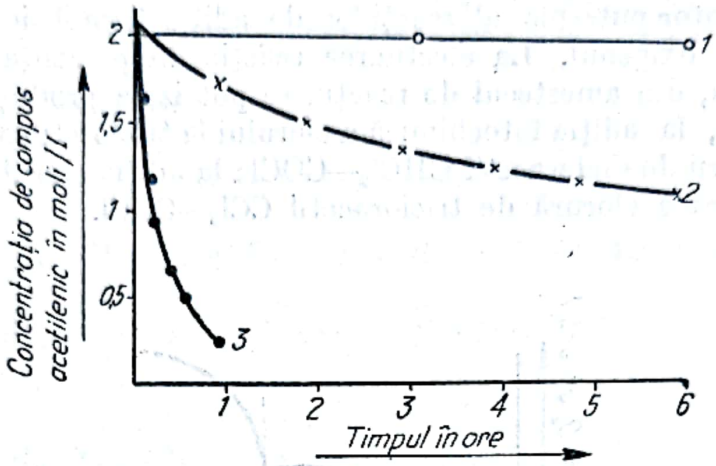
$$CH_3OOC-C\equiv C-COOCH_3 > H-C\equiv C-COOCH_3 > C_6H_5-C\equiv C-COOCH_3$$

Reacția cu esterul metilic al acidului propiolic are loc de 70 de ori mai încet decît cu esterul acetilendicarboxilic, iar esterul metilic al acidului fenilpropiolic nu reacționează aproape de loc cu KI în condiții identice. Prin urmare, în antiteză cu reacțiile de adiție electrofilă, îndepărtarea grupelor atrăgătoare de electroni duce în acest caz la încetinirea reacțiilor.

Reactivitatea mai mică a sărurilor acidului acetilendicarboxilic, în comparație cu acidul liber se explică prin faptul că existența sarcinilor negative la anionii sărurilor

$$CH_3OOC—C\equiv C—COO^- \text{ sau } {}^-OOC—C\equiv C—COO^-$$

îngreunează sau face imposibil atacul reactantului nucleofil



4.2. Adiția acidului iodhidric din soluții de iodură de potasiu în acid acetic 80% la 50 °C. *1* — esterul metilic al acidului fenilpropionic; *2* — esterul metilic al acidului propionic; *3* — esterul dimetilic al acidului acetilendicarboxilic.

ADIȚIA RADICALICĂ LA COMPUȘII NESATURAȚI

ADIȚIA RADICALICĂ A HALOGENILOR

În paragraful precedent s-a cercetat adiția heterolitică a halogenilor la olefine în fază lichidă și gazoasă. În ultimul caz adiția este o reacție de suprafață, a cărei viteză depinde de natura pereților vasului de reacție. Această reacție poate fi accelerată prin activare fotochimică, dar în acest caz mecanismul ei se transformă din heterolitic în mecanism radicalic înlănțuit (homolitic).

$$Cl\cdot + CH_2{=}{=}CH_2 \longrightarrow Cl—CH_2—CH_2\cdot$$

$$Cl—CH_2—CH_2\cdot + Cl—Cl \longrightarrow Cl—CH_2—CH_2—Cl + \cdot Cl$$

etc.

Reacțiile de adiție fotochimică a clorului și bromului la dicloretilenele izomere și la tetracloretilenă sînt de asemenea procese homolitice înlănțuite atît în fază gazoasă, cît și în soluție de tetraclorură de carbon.

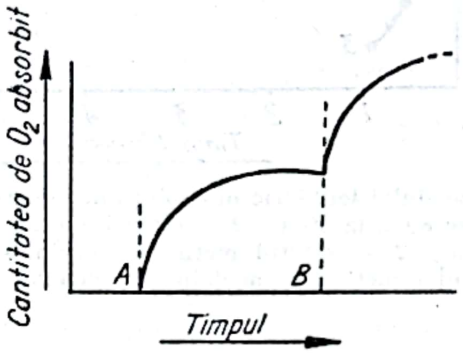
Din reacțiile de acest tip face parte și adiția fotochimică a clorului la benzen, cu formarea hexaclorciclohexanului.

Pentru cinetica tuturor acestor reacții este caracteristic faptul că viteza în fază lichidă este proporțională cu rădăcina pătrată din intensitatea luminii.

absorbite. De aici rezultă că fiecare cuantă de lumină absorbită produce formarea a două particule active care inițiază 2 lanțuri

$$:\ddot{Cl}:\ddot{Cl}: \longrightarrow 2:\ddot{Cl}\cdot$$

Un inhibator puternic al reacțiilor de adiție homolitică a halogenilor la olefine este oxigenul. La efectuarea reacției în prezența unor cantități mari de oxigen, din amestecul de reacție se pot izola produșii de oxidare a olefinei. Astfel, la adiția fotochimică a clorului la tricloretilenă, s-a constatat formarea clorurii de dicloracetil $CHCl_2$—COCl; la adiția clorului la tetracloretilenă se formează clorură de tricloracetil CCl_3—COCl.



4.3. Adiția oxigenului la olefină în soluția de tetraclorură de carbon la iradiere și adăugare de cantități mici de brom.

Deoarece în condițiile acestor experiențe oxigenul ca atare nu poate reacționa cu olefinele este natural să se presupună că oxigenul reacționează cu un produs intermediar care se formează prin atacul atomului de halogen asupra olefinei. Dacă la olefină s-ar adiționa doi atomi de halogen, derivatul dihalogenat final nu ar reacționa cu oxigenul.

Studiul adiției fotochimice a halogenilor la olefine a arătat că la adiția unor cantități mici de brom la stiren, stilben, clorură de alil, bromură de alil și acid cinamic în soluție benzenică, la lumina difuză, amestecul de reacție absoarbe oxigen numai atunci cînd bromul se adiționează la dubla legătură [26].

În figura 4.3 se ilustrează procesul de adiție a oxigenului la o soluție iradiată de olefină în tetraclorură de carbon, imediat după adiția unor cantități mici de brom (bromul s-a adăugat în momentele A și B).

În produsul de reacție format, oxigenul absorbit poate fi titrat cantitativ sub formă de oxigen peroxidic. Aceasta arată că în amestecul de reacție se formează peroxizi nestabili.

Scanned with OKEN Scanner

Mecanismul adiției halogenilor la olefine în prezența oxigenului constă în următoarele. Halogenul atomic, care se formează la fotoliza moleculei de halogen (stadiul *a*), se adiționează la olefină formînd un radical liber cu un electron impar la carbon (stadiul *b*). Interacțiunea acestui radical cu molecula de halogen duce la formarea dihalogenurii și a halogenului atomic (stadiul *c*).

În prezența oxigenului poate avea loc și un alt proces, adiția oxigenului la radicalul organic cu formarea unui radical peroxidic nestabil (stadiul *c'*)

a) $Br:Br \xrightarrow{h\nu} 2\cdot Br$

b) $Br\cdot + CH_2{=}CH{-}R \rightarrow Br{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}R$

c) $Br{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}R + Br:Br \rightarrow Br{-}CH_2{-}CHBr{-}R + \cdot Br$ etc.

c') $Br{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}R + O_2 \rightarrow Br{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle O{-}O\cdot}{\underset{|}{CH}}{-}R$

c'') $Br{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle O{-}O\cdot}{\underset{|}{CH}}{-}R + Br\cdot \rightarrow Br{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}R + O_2$

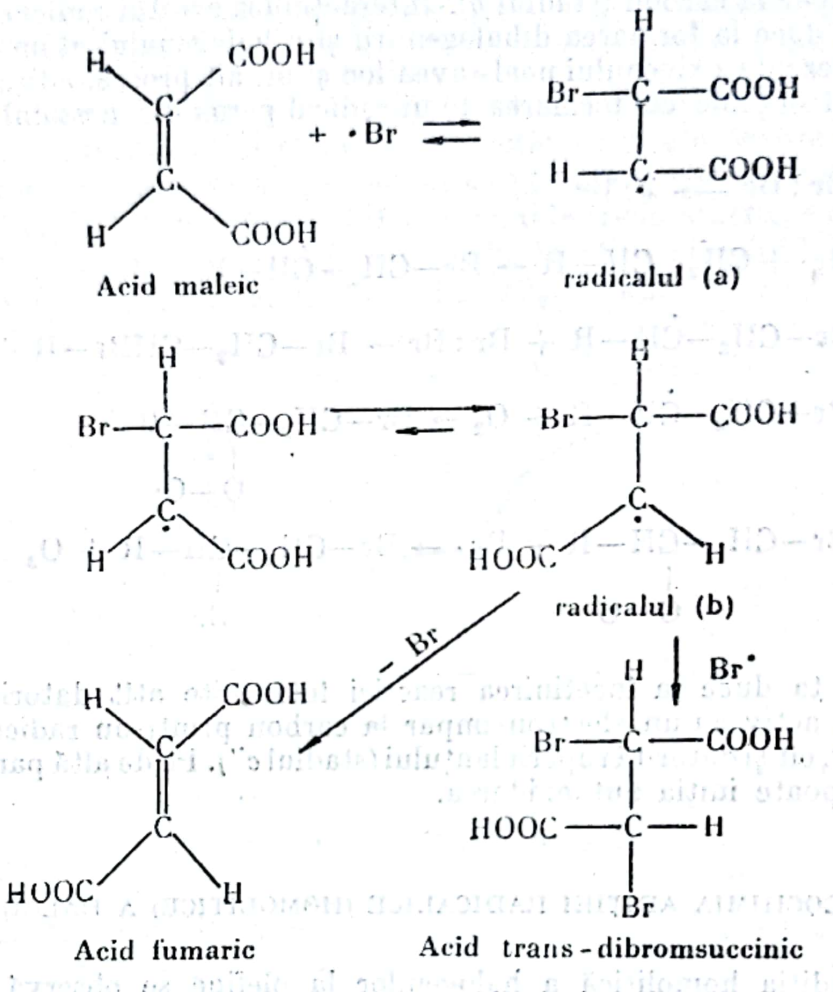
Aceasta duce la încetinirea reacției înlănțuite atît datorită înlocuirii radicalului activ cu un electron impar la carbon printr-un radical mult mai puțin activ, cît și datorită ruperii lanțului (stadiul *c''*). Pe de altă parte, radicalul peroxidic poate iniția autooxidarea.

STEREOCHIMIA ADIȚIEI RADICALICE (HOMOLITICE) A HALOGENILOR

La adiția homolitică a halogenilor la olefine se observă izomerizare cis-trans.

Astfel, izomerizarea cis-trans a acidului maleic la acid fumaric se produce ușor în soluție, la adăogarea unor cantități mici de brom sau iod și la iradierea cu lumină ultravioletă. La iradiere slabă, viteza de izomerizare este proporțională cu rădăcina pătrată din intensitatea luminii și cu concentrația halogenului; dacă însă există mai multă energie luminoasă decît poate să absoarbă soluția, viteza devine proporțională cu rădăcina pătrată din concentrația halogenului. Din aceste fapte rezultă că etapa care determină viteza de izomerizare este fotoliza moleculei de halogen — ruperea ei în doi atomi. Fiecare atom format se adiționează apoi la dubla legătură, dînd un radical intermediar (*a*), în care este posibilă rotația liberă. Dacă radicalul format pierde un atom de brom în starea (*a*) se regenerează acidul maleic inițial. Din cauza respingerii electrostatice între grupele carboxil, radicalii intermediari se vor găsi însă în starea (*b*), în care grupele carboxil se găsesc la distanța maximă posibilă

una de alta (poziția trans). Pierzînd un atom de brom, radicalul (*b*) se transformă în izomerul trans, acidul fumaric



La adiția celui de-al doilea atom de brom la radicalul (*b*) se formează acidul trans-dibromsuccinic.

Dacă admitem acest mecanism pentru adiția homolitică a halogenilor la compușii nesaturați, se poate înțelege nu numai cauza izomerizării cis-trans, dar și adiția preferențială trans, în cazul unor compuși ca acidul maleic sau alocinamic. Radicalii ce se formează intermediar se pot dimeriza, pierzînd brom. Se știe că tocmai pe această cale se pot obține din acizii cinamici acizii truxilici și truxinici.

Pe lîngă halogeni, la izomerizarea cis-trans a olefinelor se pot folosi drept catalizatori metalele alcaline, oxizii de azot și peroxidul de benzoil. Toate aceste substanțe sînt agenți radicalici care au electron impar.

Peroxidul de benzoil produce o izomerizare rapidă a izostilbenului la stilben, la întuneric [27]; dacă însă se adaugă antioxidanți (hidrochinonă sau tiofenol), izomerizarea nu se mai produce nici la lumină solară. Acești inhibitori

reacționează repede cu atomii liberi de brom și cu radicalii, producînd ruperea lanțurilor de reacție [28].

În multe cazuri, izomerizarea fotochimică a olefinelor poate fi provocată numai prin iradiere, în absența catalizatorului, dacă se folosește lumină cu lungime de undă suficient de mică pentru activarea dublei legături. La izomerizarea olefinelor catalizată de radicali este necesară o iradiere mai slabă decît în cazul izomerizării fotochimice necatalitice. Astfel, pentru acidul maleic lungimile de undă ale luminii necesare pentru reacția catalizată de brom și pentru reacția ce decurge fără catalizator sînt respectiv egale cu 4360 și 3130 Å.

ADIȚIA RADICALICĂ A ACIDULUI BROMHIDRIC

Studiul adiției acidului bromhidric la olefinele asimetrice a arătat că sensul reacției depinde în mod esențial de condițiile în care se efectuează.

La efectuarea reacției cu substanțe proaspăt purificate, în absența oxigenului din aer, adiția are loc în conformitate cu regula lui Markovnikov

$$CH_3—CH=CH_2 + HBr \rightarrow CH_3—CHBr—CH_3$$

Dacă însă adiția se face în rezența oxigenului din aer sau, ceea ce este mult mai eficace, în prezența peroxizilor (a peroxidului de acetil, de benzoil etc.), se produce și o altă reacție, „anormală“

$$CH_3—CH=CH_2 + HBr \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—Br$$

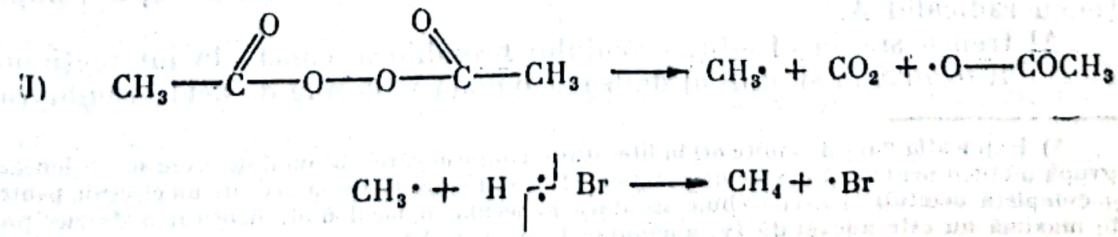
În absența oxigenului din aer, adiția „anormală“ poate fi provocată prin disocierea fotochimică a unor mici cantități de acid bromhidric, sau de alte substanțe ce se disociază ușor (de exemplu aldehide și cetone).

Adăugarea peroxizilor (de obicei în proporție de circa 1%) poate orienta adiția în întregime contrar regulii lui Markovnikov. Ordinea adiției HBr la molecule puternic polare, de tipul acidului acrilic sau cinamic nu se schimbă la adăugarea peroxizilor. Spre deosebire de aceasta, adăugarea antioxidanților (a hidrochinonei, tiocrezolului, difenilaminei) neutralizează acțiunea peroxizilor și contribuie la decurgerea reacției în conformitate cu regula lui Markovnikov.

Kharash care a descoperit acest „efect peroxidic“ [29] a arătat că el are loc în cazul adiției acidului bromhidric la hidrocarburile etilenice, acetilenice și la diolefine.

Cauza adiției anormale a acidului bromhidric constă în aceea că, în prezența peroxizilor, această reacție se transformă din heterolitică, ionică, în reacție homolitică, radicalică, avînd caracter înlănțuit.

Reacția începe cu atacul radicalului format la descompunerea peroxidului asupra moleculei de acid bromhidric; ca urmare, în amestecul de reacție apare brom atomic

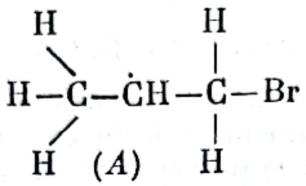


În al doilea stadiu al reacției atomul de brom atacă molecula de olefină și se adiționează la grupa metilen.

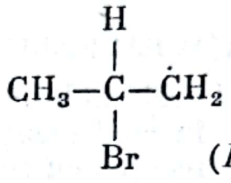
II) $CH_3—CH=CH_2 + \cdot Br \longrightarrow CH_3—\dot{C}H—CH_2—Br$

Adiția atomului de brom la grupa metilen, și nu la grupa metinică se explică în modul următor*):

La adiția bromului la grupa metilenică pe de o parte și la grupa metinică pe de altă parte se formează radicalul A, respectiv B

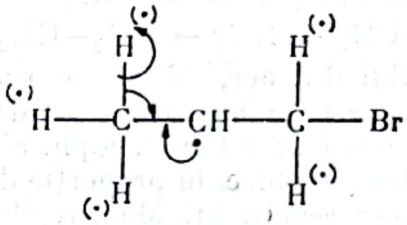


(A)



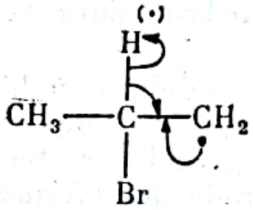
(B)

Dintre acesti doi radicali, radicalul A va avea energie mai mică (stabilitate mai mare), deoarece electronul impar de la atomul de carbon se conjugă cu electronii σ a 5 legături C—H și prin urmare, caracterul radicalic există nu numai la atomul de carbon, ci și la cei doi atomi de hidrogen



(săgețile curbe arată conjugarea electronului impar al atomului de carbon cu electronii σ ai unei singure legături C—H din radicalul A).

În radicalul B electronul impar de la carbon se poate conjuga cu electronii σ ai unei singure legături C—H



Din această cauză norul electronului impar este mult mai localizat la atomul de carbon și tocmai de aceea radicalul B are energie mai mare, în comparație cu radicalul A.

Al treilea stadiu al adiției acidului bromhidric constă în interacțiunea radicalului format în stadiul al doilea cu o nouă moleculă de acid bromhidric,

*) Explicația dată de multe ori în literatură, conform căreia atomul de brom se adiționează la grupa metilen pentru că el este un reactant electrofil (care tinde să accepte un electron pentru a-și completa octetul) și deci trebuie să atace molecula în locul unde densitatea de electroni este maximă nu este adevărată (v. amănunte la p. 250-252).

care duce la formarea produsului final și a bromului atomic, capabil să continue lanțul de reacție

(III) $CH_3—\dot{C}H—CH_2Br + H\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{|}}Br \longrightarrow$

$\longrightarrow CH_3—CH_2—CH_2—Br + \dot{B}r$ etc.

Rolul inhibitorilor (antioxidanților) constă în aceea că ei reacționează ușor cu radicalii activi.

$(CH_3\cdot,\ CH_3COO\cdot,\ Br\cdot,\ CH_3\dot{C}HCH_2Br)$

formînd radicalii inactivi care nu pot continua lanțul de reacții ci se pot numai dimeriza

$$R\cdot + H—S—C_6H_5 \rightarrow R—H + \cdot S—C_6H_5$$
$$2\cdot S—C_6H_5 \rightarrow C_6H_5—S—S—C_6H_5$$

Din această cauză se produce ruperea lanțurilor de reacție creîndu-se condiții nefavorabile pentru adiția radicalică a acidului bromhidric. În acest caz are loc reacția ionică și adiția se produce conform regulei lui Markovnikov.

Cercetarea produșilor secundari ai reacției a confirmat caracterul radicalic al adiției acidului bromhidric în prezența peroxizilor.

Astfel s-a găsit că acidul bromhidric reacționează cu stilbenul în prezența oxigenului, la întuneric, formînd ca produs secundar dibromstilbenul; la efectuarea reacției cu bromură de alil (în condiții analoge) se formează ca produși secundari 1, 2, 3-tribrompropan, apă oxigenată și brom liber.

$C_6H_5—CH=CH—C_6H_5 \xrightarrow{HBr,\ O_2}$

$\longrightarrow C_6H_5CH_2—CHBr—C_6H_5$ produs principal

$\longrightarrow C_6H_5—CHBr—CHBr—C_6H_5$ produs secundar

$CH_2=CH—CH_2Br \xrightarrow{HBr,\ O_2}$

$\longrightarrow CH_2Br—CH_2—CH_2Br$ produs principal

$\longrightarrow CH_2Br—CHBr—CH_2Br + H_2O_2 + Br_2$ produs secundar

Este evident că acești produși secundari nu se pot forma prin procese ionice și că ei apar ca urmare a interacțiunii radicalilor.

Este foarte interesant că adăugarea peroxizilor poate modifica numai sensul adiției acidului bromhidric la compușii nesaturați. Peroxizii nu influențează sensul adiției HF, HCl și HI.

Acest fenomen se poate lămuri prin cercetarea datelor termochimice [30].

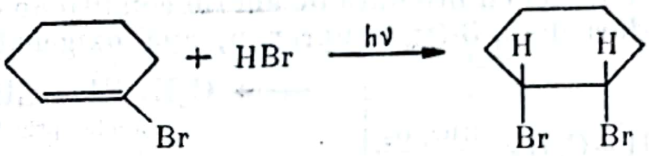
Căldurile de reacție ale diferitelor stadii ale adiției radicalice a hidracizilor la ofeline au următoarele valori aproximative.

Reacția	Căldura de reacție ΔH kcal			
	X=F	Cl	Br	I
Stadiul I $R\cdot + HX \rightarrow RH + X\cdot$	−60	−15	0	+16
„ II $R'-CH=CH_2 + X\cdot \rightarrow R-\dot{C}H-CH_2X$	+66	+26	+13	− 1
„ III $R'-\dot{C}H-CH_2X + HX \rightarrow$ $\rightarrow R'-CH_2CH_2X + X\cdot$	−60	−15	0	+16

După cum se vede din tabelă, efectul termic global al reacției în cazul acidului fluorhidric și al acidului clorhidric este negativ. De aceea, pentru ca asemenea procese să poată avea loc, ar fi necesară o energie de activare atît de mare, încît probabilitatea realizării lor este foarte mică. În cazul acidului iodhidric, cu toate că efectul global al reacției radicalice este pozitiv, această reacție nu se produce deoarece atomii de iod formați în stadiile I și III sînt prea puțin reactivi; de aceea, reacția ionică concurentă de adiție a HI va decurge mult mai repede. Pe lîngă aceasta mai trebuie ținut seama de faptul că acidul iodhidric este un antioxidant care distruge repede radicalii peroxidici.

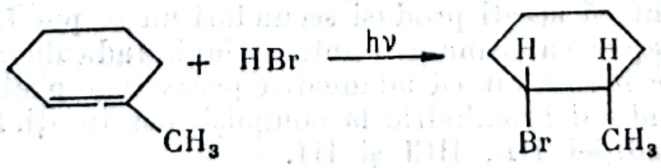
Stereochimia adiției radicalice. Stereochimia adiției radicalice a HBr nu poate fi cercetată în cazul compușilor nesaturați aciclici, din cauza reversibilității acestei reacții și a izomerizării rapide cis-trans a compusului olefinic (v.p. 239). În cazul sistemelor ciclice se poate evita izomerizarea cis-trans și lămuri stereochimia reacției.

Adiția radicalică a acidului bromhidric la 1-bromciclohexenă duce exclusiv la cis-1,2-dibromciclohexan



Evident că reacția decurge ca o adiție trans. Deoarece cis-1,2-dibromciclohexanul este termodinamic mai puțin stabil decît izomerul trans, posibilitatea explicării rezultatelor reacției printr-o altă schemă de tipul adiției cis, cu formarea izomerului trans, urmată de izomerizarea lui în izomerul cis se exclude.

Reacția acidului bromhidric cu 1-metil-1-ciclohexena *) este de asemenea un proces de adiție trans, în care se formează cis-1-brom-2-metilciclohexan



*) Adiția HBr la 1-metil-1-ciclohexenă este un exemplu rar de adiție ionică și radicalică decurgînd cu viteze comparabile. Mecanismul reacțiilor depinde de condiții: la −80°C reacția are loc exclusiv după mecanismul heterolitic, la +35° C mecanismul este exclusiv homolitic.

Adiția radicalică înlănțuită a $BrCCl_3$ la ciclohexenă este de asemenea o adiție trans.

Prin urmare, *toate reacțiile de adiție homolitică la dubla legătură carbon—carbon*, studiate pînă în prezent din punct de vedere stereochimic *sînt adiții trans.*

ADIȚIA BISULFIȚILOR ȘI TIOLILOR LA OLEFINE

Multă vreme s-a crezut că adiția bisulfiților este o particularitate caracteristică a aldehidelor și a unor cetone.

S-a constatat însă că în prezența oxigenului din aer sau la adăugarea de peroxizi, bisulfiții se adiționează și la olefine. Așa de exemplu, bisulfitul de amoniu se adiționează la stiren, cu formarea sării de amoniu a acidului β-feniletansulfonic

$$C_6H_5-CH=CH_2 + NH_4HSO_3 \longrightarrow C_6H_5-CH_2-CH_2-SO_3NH_4$$

Reacțiile de acest gen se încetinesc brusc la adăugarea antioxidanților. De aici rezultă că adiția bisulfiților la olefine este o reacție radicalică înlănțuită, care decurge după mecanismul următor [31].

$$\left[H-O-\ddot{S}=O\right]^- + R\cdot \xrightarrow[\text{(stadiul I)}]{} \bar{R}: + H-O-\dot{S}=O$$

sau

$$\left[H-O-\ddot{S}=O\right]^- + R\cdot \longrightarrow R-H + \left[O-\dot{S}=O\right]^-$$

$$C_6H_5-CH=CH_2 + H\dot{S}O_3 \xrightarrow[\text{(stadiul II)}]{} C_6H_5-\dot{C}H-CH_2SO_3H$$

$$C_6H_5-\dot{C}H-CH_2-SO_3H + [HSO_3]^- \xrightarrow[\text{(stadiul III)}]{} C_6H_5CH_2-CH_2SO_3H + [\dot{S}O_3]^-$$

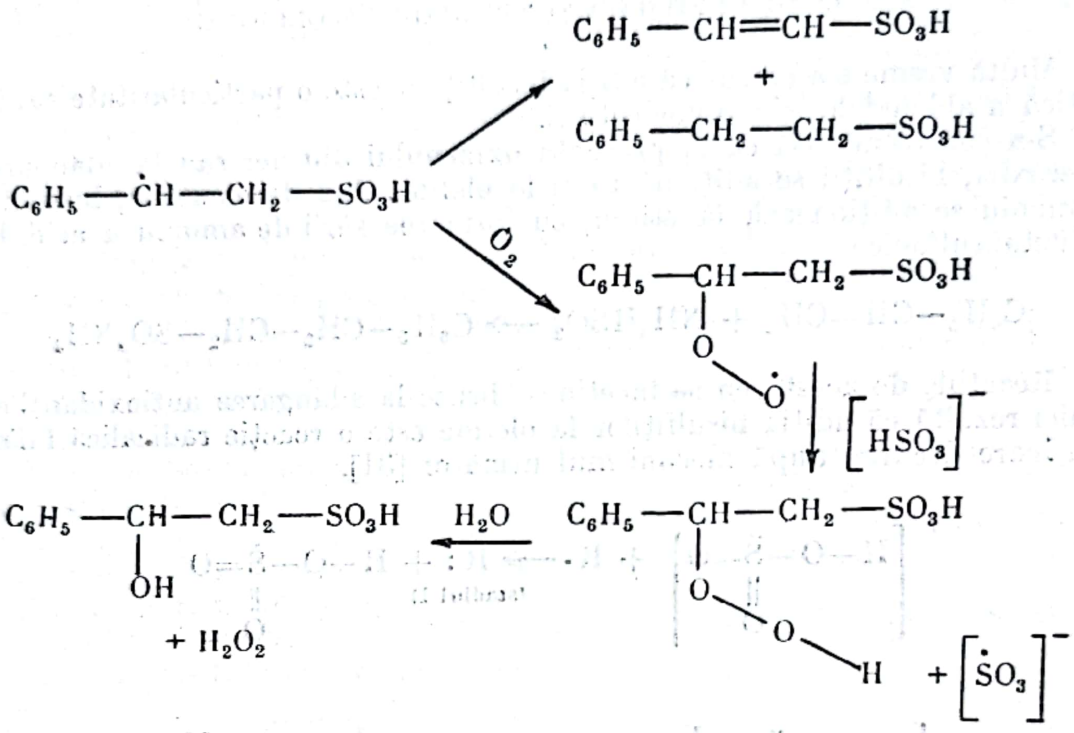
În stadiul I, radicalul inițiator extrage un electron din anionul de bisulfit, formîndu-se astfel radicalul bisulfitului cu un număr impar de electroni la atomul de sulf ($H\dot{S}O_3$). În stadiul II radicalul format se adiționează la grupa metilen a stirenului (compară cu p. 259). În stadiul III se produce extragerea hidrogenului, cu regenerarea radicalului bisulfit.

În funcție de aciditatea soluției, radicalul activ poate fi sau molecula electroneutră, cu număr impar de electroni ($H\dot{S}O_3$) sau radicalul ion $(\dot{S}O_3)^-$

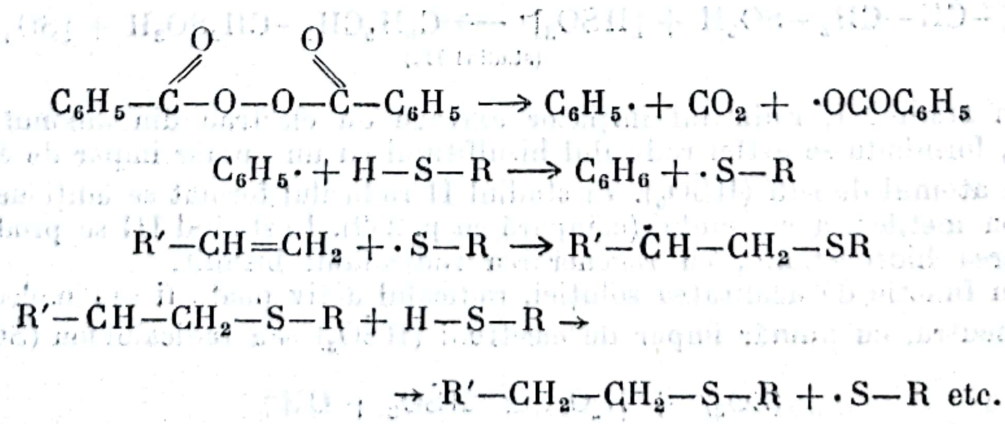
$$(\dot{S}O_3)^- + H_2O \rightleftharpoons {}^-H\dot{S}O_3 + OH^-$$

Aceleași substanțe joacă un rol important în autooxidarea sulfiților la sulfați.

La adiția bisulfiților la olefine pot avea loc următoarele procese secundare: disproporționarea și oxidarea (cu oxigenul din aer) a radicalilor hidrocarbonați formați intermediar, de exemplu



În absența catalizatorilor tiolii nu se adiționează la olefine. În prezența peroxizilor, sau la iradierea amestecului de reacție cu lumină ultravioletă, la olefine se pot adiționa mercaptani, tioeteri și hidrogen sulfurat. Adiția are loc contrar regulii lui Markovnikov și este un proces radicalic înlănțuit. Mecanismul poate fi reprezentat prin schema



ADIȚIA RADICALICĂ A DERIVAȚILOR HALOGENAȚI AI HIDROCARBURILOR LA OLEFINE

În prezența peroxizilor, sau la iradierea amestecului de reacție cu lumină ultravioletă, olefinele pot adiționa polihalogenometani: tetraclorură de carbon, cloroform, tetrabromură de carbon, bromoform, bromtriclormetan etc.

$$R-CH_2-CH=CH_2 + CCl_4 \longrightarrow R-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CCl_3$$

$$R-CH_2-CH=CH_2 + CBr_4 \longrightarrow R-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CBr_3$$

$$R-CH_2-CH=CH_2 + CHCl_3 \longrightarrow R-CH_2-CH_2-CH_2-CCl_3$$

$$R-CH_2-CH=CH_2 + CHBr_3 \longrightarrow R-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CHBr_2$$

$$R-CH_2-CH=CH_2 + BrCCl_3 \longrightarrow R-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CCl_3$$

În condiții analoge se adiționează și esterul bromacetic

$$R-CH_2-CH=CH_2 + Br-CH_2-COOC_2H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow R-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$$

Reacția merge mai bine în absența oxigenului din aer, deoarece acesta este un inhibitor.

Toate aceste reacții sînt procese radicalice înlănțuite. Așa de exemplu, adiția tetraclorurii de carbon în prezența peroxizilor organici sau la iradiere cu lumină ultravioletă are loc după schema [32]

$$CCl_4 \xrightarrow{h\nu} Cl\cdot + \cdot CCl_3$$

$$R-CH_2-CH=CH_2 + \cdot CCl_3 \longrightarrow R-CH_2-\dot{C}H-CH_2-CCl_3$$

$$R-CH_2-\dot{C}H-CH_2-CCl_3 + CCl_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow R-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CCl_3 + \cdot CCl_3 \text{ etc.}$$

Pe baza cercetării substanțelor formate s-a tras concluzia că ruperea homolitică se produce cel mai ușor la legătura C—Br ($CHBr_3$ se adiționează la olefine chiar la lumina vizibilă), puțin mai greu la legătura C—H și încă mai greu la legătură C—Cl.

În prezența peroxidului de acetil sau de benzoil se poate realiza adiția radicalică a trifluorurii de fosfor la olefine [33]

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow CH_3\cdot + CO_2 + \cdot OCOCH_3$$

$$CH_3\cdot + PCl_3 \longrightarrow CH_3Cl + \cdot PCl_2$$

$$R-CH_2-CH=CH_2 + \cdot PCl_2 \longrightarrow R-CH_2-\dot{C}H-CH_2-PCl_2$$

$$R-CH_2-\dot{C}H-CH_2-PCl_2 + PCl_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow R-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-PCl_2 + \cdot PCl_2 \text{ etc.}$$

În sfîrșit, în prezența peroxizilor sau la iradiere cu lumină ultravioletă s-a reușit adiția silico-cloroformului la hidrocarburile etilenice [34] și acetilenice [35]

$$(CH_3COO)_2 \longrightarrow \dot{C}H_3 + CO_2 + \cdot OCOCH_3$$

$$\dot{C}H_3 + H-SiCl_3 \longrightarrow CH_4 + \cdot SiCl_3$$

$$R-CH_2-CH=CH_2 + \cdot SiCl_3 \longrightarrow R-CH_2-\dot{C}H-CH_2-SiCl_3$$

$$R-CH_2-\dot{C}H-CH_2-SiCl_3 + H-SiCl_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow R-CH_2-CH_2-CH_2-SiCl_3 + \cdot SiCl_3 \text{ etc.}$$

ADIȚIA ALCOOLILOR, ALDEHIDELOR ȘI CETONELOR

Alcoolii primari și secundari se adiționează la olefine în prezența peroxidului de *terț.*-butil sau la iradiere, cu formarea alcoolilor secundari sau terțiari respectivi și a produșilor de telomerizare [36] (v. p. 268).

În reacția alcoolului etilic cu etilena se formează 2-butanol, 2-hexanol, 2-octanol și 2-decanol.

Reacția are loc după schema

$$(CH_3)_3C{-}O{:}\,O{-}C(CH_3)_3 \longrightarrow 2\,(CH_3)_3C{-}O\cdot$$

$$(CH_3)_3C{-}O\cdot + CH_3CH_2OH \longrightarrow (CH_3)_3COH + CH_3{-}\dot{C}H{-}OH$$

$$CH_3{-}\dot{C}H{-}OH + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_2\cdot$$

CH_3CH_2OH $\qquad$ $CH_2{=}CH_2$

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2CH_3 \qquad CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\cdot$$

$$+\,CH_3{-}\dot{C}H{-}OH$$

CH_3CH_2OH $\qquad$ $CH_2{=}CH_2$

etc. $\qquad$ etc.

În condiții analoge se adiționează la olefine aldehide [37] și cetone [38]

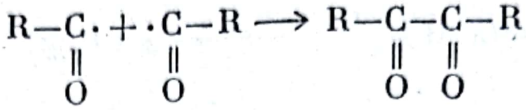
$$R{-}CHO \xrightarrow{h\nu} R{-}\dot{C}{=}O + \cdot H$$

$$R{-}\dot{C}{=}O + R'{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}R'$$

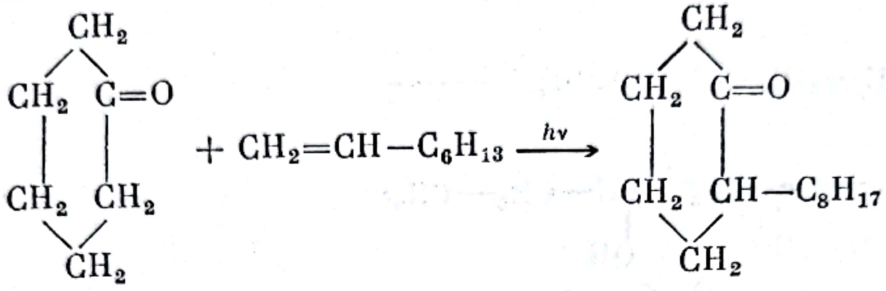
$$R{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}R' + R{-}CHO \rightarrow$$

$$\rightarrow R{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_2{-}CH_2{-}R' + R{-}\dot{C}{=}O \text{ etc.}$$

Datorită unei reacții secundare (cu ruperea lanțului) se formează α-dicetone



Ciclohexanona se adiționează la 1-octenă, cu formarea 2-octilciclohexanonei



ORIENTAREA REACȚIILOR DE ADIȚIE RADICALICĂ

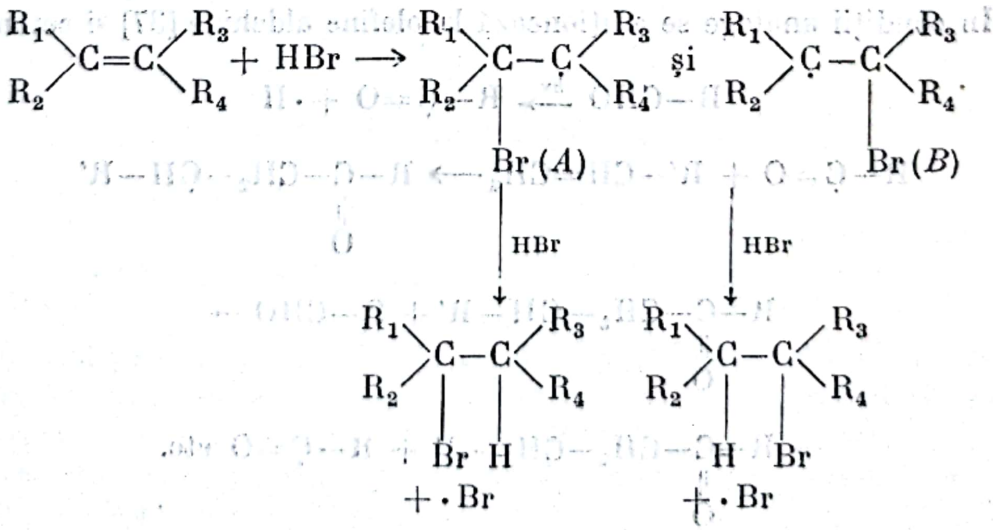
Orientarea adiției radicalului liber la dubla legătură este determinată de natura atomilor sau a grupelor atomice legate de cei doi atomi de carbon nesaturați.

S-au emis trei ipoteze asupra factorilor care determină sensul adiției radicalice la dubla legătură carbon—carbon [39]:

a) atomii de halogen și alți cîțiva radicali liberi sînt, după natura lor agenți electrofili și de aceea atacă molecula compusului nesaturat în locul cu densitate electronică maximă (de exemplu grupa metilen în molecula propenei $CH_3-CH=CH_2$);

b) locul de atac al radicalului liber asupra compusului nesaturat este determinat de factorii sterici;

c) locul de atac depinde de stabilitatea relativă a celor doi radicali intermediari posibili, ce se formează după adiția radicalului liber la dubla legătură, de exemplu



Reacția decurge în sensul în care se formează radicalul mai stabil (cu energie mai mică) (A sau B).

Prima ipoteză a fost propusă de Waters, iar ultimele două de Mayo și Walling.

În ultimul timp Haszeldine a obținut o serie de date interesante, care permit o mai justă apreciere a celor trei ipoteze de mai sus.

La iradiere cu lumină ultravioletă trifluoriodmetanul se adiționează la olefine, primul stadiu constînd în adiția radicalului trifluormetil $CF_3\cdot$

Pentru un mare număr de compuși nesaturați, $R-CH=CH_2$ ($R=CH_3$, Cl, F, $COOCH_3$, CF_3, CN) reacția decurge astfel, încît radicalul CF_3 se adiționează exclusiv la grupa metilen [40]

$$R-CH=CH_2 + CF_3-I \xrightarrow{h\nu} \underset{\displaystyle I}{\overset{\displaystyle |}{R-CH}}-\underset{\displaystyle CF_3}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}$$

Cu toate acestea, natura polarizării dublei legături în asemenea compuși nesaturați este diferită; pe cînd de pildă în propenă grupa metilen este locul cu densitate maximă de electroni, $R-\overset{\delta+}{C}H=\overset{\delta-}{C}H_2$ ($R=CH_3$), în acrilonitril, în 1,1,1-trifluorpropenă etc., grupa metilen este locul cu densitate minimă de electroni, în comparație cu grupa metinică

$$R-\overset{\delta-}{C}H=\overset{\delta+}{C}H_2 \qquad (R=CN,\ CF_3 \text{ etc.})$$

Studiul reacțiilor de adiție la perfluorpropenă confirmă faptul că radicalii liberi (și chiar atomii de halogen) nu atacă neapărat molecula în locul cu densitate electronică maximă [41].

Molecula de perfluorpropenă este polarizată în modul următor: $CF_3-\overset{\delta-}{C}F=\overset{\delta+}{C}F_2$. Aceasta rezultă, de exemplu, din orientarea adiției ionice a acidului bromhidric.

$$CF_3-CF=CF_2 + H^+Br^- \longrightarrow \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{CF_3-CF}}-\underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle |}{CF_2}}$$

La adiția fotochimică a ICF_3 și HBr la perfluorpropenă radicalul $\cdot CF_3$ și bromul atomic $Br\cdot$ atacă exclusiv grupa CF_2, adică locul cu densitate electronică minimă.

Exemplele de mai sus, referitoare la orientarea adiției în reacțiile radicalice, s-ar putea explica prin influența factorilor sterici (ipoteza *b*). Dar probabil că în acest caz factorii sterici nu pot juca un rol hotărîtor.

Astfel, chiar reacția

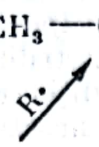
$$CF_2Br_2 \xrightarrow{h\nu} \cdot CF_2Br + \cdot Br$$

$$CH_3-CF=CH-CH_3 \xrightarrow{\cdot CF_2Br} CH_3-\underset{\displaystyle CF_2Br}{\overset{\displaystyle |}{\dot{C}F}}-CH-CH_3 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{CF_2Br\cdot} CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle |}{CF}}-\underset{\displaystyle CF_2Br}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3 + \cdot CF_2Br \text{ etc.}$$

este greu de înțeles, dacă se ține seama numai de împiedicările sterice, deoarece volumul fluorului nu este mult mai mare decît volumul hidrogenului.

Din acest punct de vedere este de neînțeles caracterul adiției radicalilor $\cdot CF_3$ și $\cdot CCl_3$ la 1,1-difluor-1-propenă.



Adiția se face la grupa metinică, cu toate că atacul acesteia implică împiedicări sterice mai mari decît atacul grupei marginale CF_2.

Factorul hotărîtor care determină orientarea adiției homolitice la dubla legătură carbon—carbon este, probabil, stabilitatea relativă a celor doi radicali intermediari (ipoteza *c*).

Din păcate, pînă în prezent nu există o metodă generală pentru evaluarea comparativă a stabilității radicalilor liberi; în majoritatea cazurilor se folosesc deocamdată în acest scop metode semiempirice (v. p. 242).

ADIȚIA METALELOR ALCALINE LA OLEFINE

Metalele alcaline se pot adiționa la dubla legătură carbon—carbon, dacă aceasta este activată prin conjugare cu un nucleu aromatic sau cu o grupă de atomi cu caracter asemănător.

Se cunosc trei tipuri de adiție a metalelor alcaline la dubla legătură: „normală", „cu dimerizare" și „cu disproporționare" [42]:

„Adiție normală"

$$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5 + 2M \longrightarrow C_6H_5-\underset{M}{CH}-\underset{M}{CH}-C_6H_5;\ M=Li,\ K,\ Na$$

„Adiție cu dimerizare"

$$2(C_6H_5)_2C=CH_2 + 2M \longrightarrow (C_6H_5)_2\underset{M}{C}-CH_2-CH_2-\underset{M}{C}(C_6H_5)_2$$

„Adiție cu disproporționare"

$$2(C_6H_5)_2C=CHCH_2C_6H_5 + 2M \longrightarrow (C_6H_5)_2\underset{M}{C}-CH_2CH_2-C_6H_5 +$$

$$+ (C_6H_5)_2\underset{M}{C}-CH=CH-C_6H_5$$

Toate aceste trei tipuri de adiție a metalelor alcaline la compușii nesaturați cu nuclee aromatice pot fi interpretate atît ca reacții homolitice cît și ca reacții heterolitice.

Dacă aceste reacții sînt procese homolitice, mecanismul lor poate fi reprezentat prin următoarele scheme:

„Adiție normală"

$$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5 + \cdot M \longrightarrow C_6H_5-\underset{\displaystyle M}{\underset{|}{C}}H-CH-C_6H_5 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{\cdot M} C_6H_5-\underset{\displaystyle M}{\underset{|}{C}}H-\underset{\displaystyle M}{\underset{|}{C}}H-C_6H_5$$

„Adiție cu dimerizare"

$$(C_6H_5)_2C=CH_2 + \cdot M \longrightarrow (C_6H_5)_2C-\underset{\displaystyle M}{\underset{|}{C}}H_2$$

$$2(C_6H_5)_2C-\underset{\displaystyle M}{\underset{|}{C}}H_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2C-\underset{\displaystyle M}{\underset{|}{C}}H_2-CH_2-\underset{\displaystyle M}{\underset{|}{C}}(C_6H_5)_2$$

„Adiție cu disproporționare"

$$(C_6H_5)_2C=CHCH_2C_6H_5 + \cdot M \longrightarrow (C_6H_5)_2C-\underset{\displaystyle M}{\underset{|}{C}}H-CH_2-C_6H_5$$

$$2(C_6H_5)_2C-\underset{\displaystyle M}{\underset{|}{C}}H-CH_2C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2C-CH_2-CH_2-C_6H_5 +$$

$$+ (C_6H_5)_2C-\underset{\displaystyle M}{\underset{|}{C}}H=CH-C_6H_5$$

Trebuie remarcat că adiția inițială a atomului de metal alcalin la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen al difeniletilenei și al trifenilpropenei, în cazul adiției „cu dimerizare", respectiv „cu disproporționare" este puțin probabilă, deoarece radicalii liberi care s-ar forma ar trebui să aibă o energie relativ mare (compară cu p. 259-260).

De aceea este mai probabil că adițiile „cu dimerizare" și „cu disproporționare" sînt procese mixte: la început se produce o adiție homolitică „normală", după care compușii organo-metalici formați suferă transformări heterolitice secundare, ducînd la produșii finali (v. p. 261-262).

În acest caz mecanismul adiției „cu dimerizare" și „cu disproporționare" poate fi prezentat în modul următor:

„Adiție cu dimerizare“

$$(C_6H_5)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{\cdot M} (C_6H_5)_2\dot{C}{-}\underset{\displaystyle M}{\underset{|}{C}}H_2 \xrightarrow{\cdot M} (C_6H_5)_2C(M)-CH_2(M) \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{(C_6H_5)_2C=CH_2} (C_6H_5)_2C(M)-CH_2-CH_2-C(M)(C_6H_5)_2$$

„Adiție cu disproporționare“

$$(C_6H_5)_2C{=}CHCH_2C_6H_5 \xrightarrow{M\cdot} (C_6H_5)_2\dot{C}-CH(M)-CH_2C_6H_5 \xrightarrow{M\cdot}$$

$$\xrightarrow{(C_6H_5)_2C=CHCH_2C_6H_5} (C_6H_5)_2C(M)-CH(M)-CH_2C_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_6H_5)_2C(M)-CH_2CH_2C_6H_5 + (C_6H_5)_2C(M)-CH{=}CH-C_6H_5$$

Pentru stabilirea exactă a mecanismului reacției olefinelor cu metalele alcaline, care se află la limita între procesele homolitice și cele heterolitice, mai sînt necesare cercetări suplimentare amănunțite, cu folosirea metodelor fizico-chimice.

După Schlenk și Bergmann [43], adiția metalelor alcaline la hidrocarburile alenice are loc cu formarea intermediară a unui biradical. Astfel, reacția tetrafenilalenei cu sodiul metalic se reprezintă în modul următor

$$(C_6H_5)_2C{=}C{=}C(C_6H_5)_2 \xrightarrow{2Na} (C_6H_5)_2C(Na)-\dot{C}-C(Na)(C_6H_5)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_6H_5)_2C(Na)-C(Na){=}C(C_6H_5)_2 \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2CH-CH{=}C(C_6H_5)_2$$

Adiția litiului la tetrafenilalenă decurge în alt mod și duce la un produs ciclic.

$$(C_6H_5)_2C{=}C{=}C(C_6H_5)_2 + 2Li \rightarrow (C_6H_5)_2C(Li)-\dot{C}-C(Li)(C_6H_5)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (C_6H_5)_2C(Li)-C(H)=C(Li)-C_6H_5$$

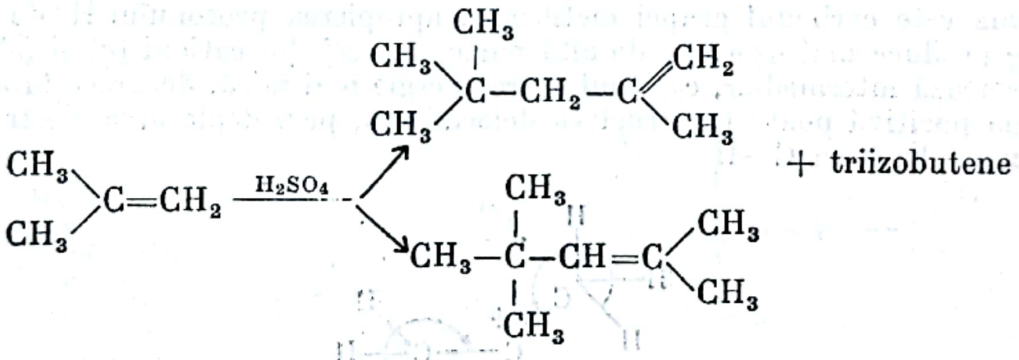
Este posibil ca și olefinele din seria alifatică să fie capabile să adiționeze metalele după mecanismul homolitic, deoarece unele metale, ca de exemplu sodiul, sînt catalizatori buni în polimerizarea olefinelor (v.p. 261).

POLIMERIZAREA OLEFINELOR

Polimerizarea olefinelor este un proces extrem de important. Această reacție stă la baza multor procese industriale de mare tonaj, ca de exemplu obținerea cauciucului sintetic, a diferitelor mase plastice și a fibrelor sintetice.

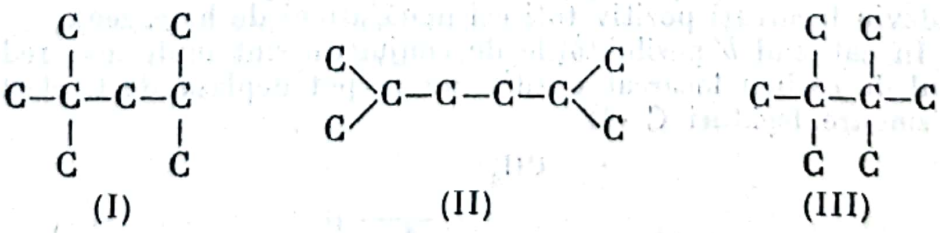
MECANISMUL POLIMERIZĂRII IZOBUTENEI

Polimerizarea olefinelor a fost descoperită și cercetată pentru prima oară de A. M. Butlerov în cazul izobutenei [44]. Butlerov a arătat că la polimerizarea izobutenei sub acțiunea acidului sulfuric se obține în special un amestec de două izobutene, alături de triizobutene



În cantități mici se formează și polimeri cu greutate moleculară mai mare.

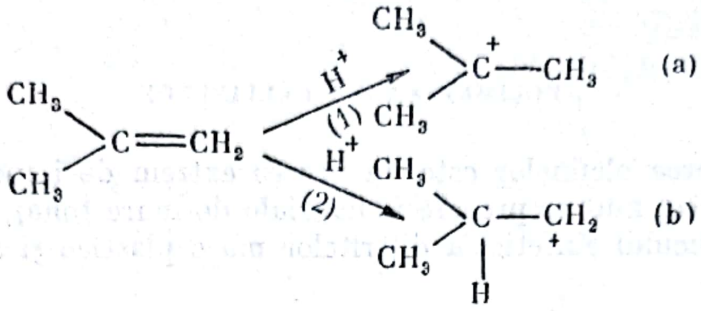
La dimerizarea izobutenei s-ar putea obține, formal, oricare din hidrocarburile corespunzătoare uneia din cele trei formule de mai jos



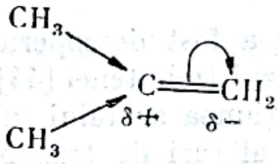
(I) (II) (III)

În realitate se formează numai diizobutenele, corespunzătoare formulei I. Motivul constă în următoarele:

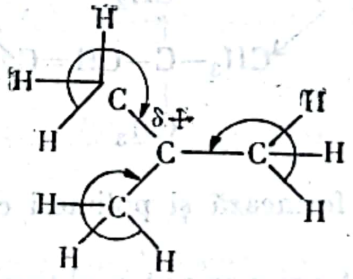
Polimerizarea izobutenei începe cu adiția unui proton (din acidul sulfuric) la molecula de olefină. Protonul se poate adiționa atît la atomul de carbon al grupei metilenice, cît și la atomul de carbon central



Este evident că reacția (1) va decurge mult mai repede decît reacția (2). Aceasta rezultă în primul rînd din caracterul polarizării dublei legături a izobutenei

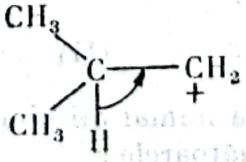


Deoarece în molecula nesupusă reacției locul cu densitate electronică maximă este carbonul grupei metilenice, apropierea protonului H^+ de acest loc se produce mai ușor. Pe de altă parte, din cei doi cationi (*a*) și (*b*) care se formează intermediar, cationul *a* are energie mai mică, deoarece în acesta sarcina pozitivă poate fi întrucîtva delocalizată, prin deplasarea electronilor σ a nouă legături C—H



Consecința acestor numeroase posibilități de conjugare este că atomul de carbon central nu are decît o sarcină pozitivă parțială (într-o anumită măsură devin încărcați pozitiv toți cei nouă atomi de hidrogen).

În cationul *b* posibilitățile de conjugare sînt mult mai reduse: către atomul de carbon încărcat pozitiv nu se pot deplasa decît electronii σ ai unei singure legături C—H

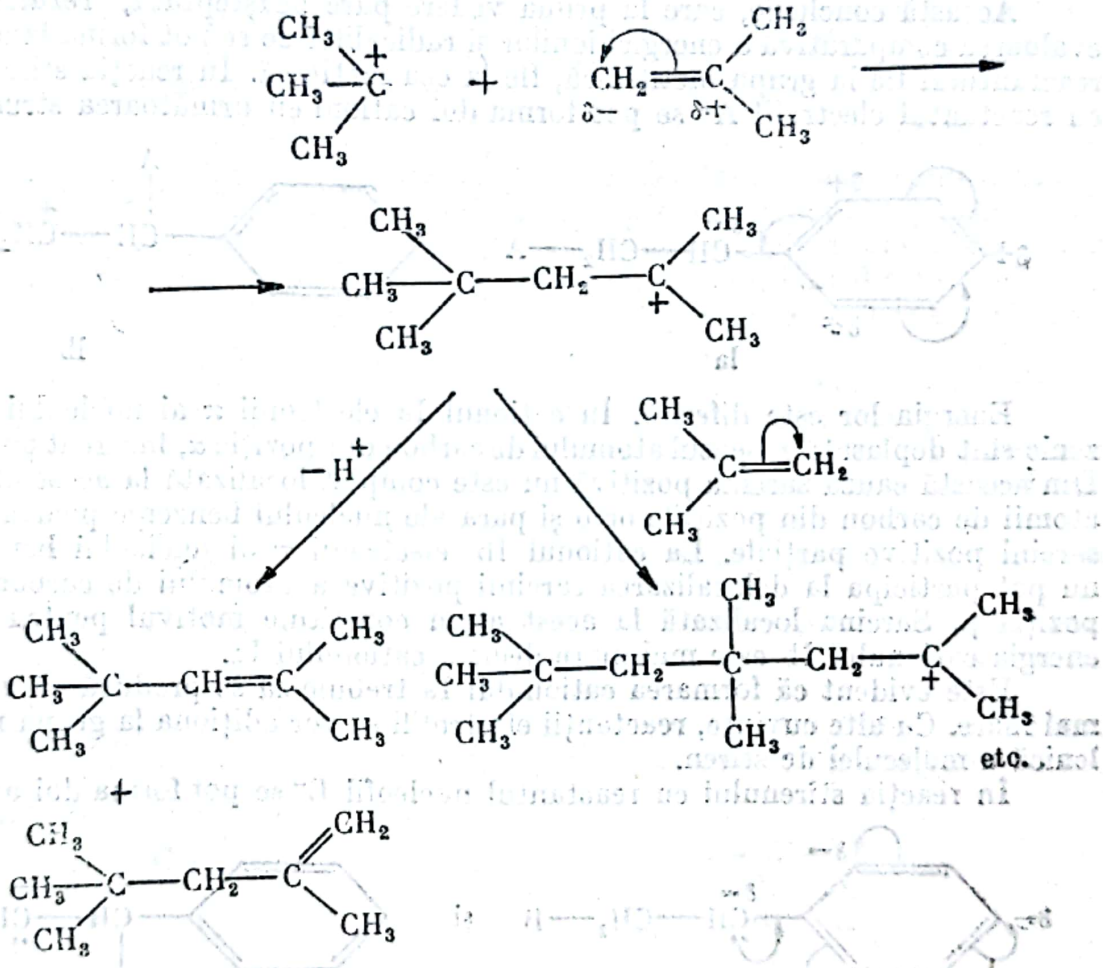


Din această cauză sarcina pozitivă se localizează aproape în întregime la atomul de carbon al grupei metilenice, explicîndu-se astfel energia mai mare a cationului *b* în comparație cu cationul *a*.

Prin urmare, atît factorii statici, cît și cei dinamici favorizează adiția protonului la grupa metilenică.

Cationul care se formează $(CH_3)_3C^+$, se adiționează la grupa metilenică a celei de-a doua molecule de izobutenă.

Cationul ce se obține poate reacționa cu o altă moleculă de izobutenă, dînd cationul triizobutenei, sau, eliminînd un proton, el se poate transforma într-una din cele două diizobutene izomere



Polimerizarea izobutenei se produce nu numai sub influența acidului sulfuric, ci și sub influența altor agenți electrofili (clorura de zinc, trifluorura de bor etc.). Mecanismul reacțiilor este în toate cazurile perfect analog cu cel descris mai sus.

MECANISMUL POLIMERIZĂRII STIRENULUI

Se pot stabili reguli interesante la cercetarea polimerizării stirenului, care poate fi provocată atît de agenți electrofili, cît și de cei radicalici sau nucleofili.

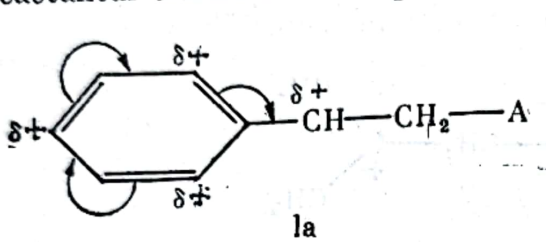
Cercetarea teoretică a problemei arată că independent de natura reactantului, polimerizarea stirenului trebuie să înceapă cu adiția lui la grupa metilenică a moleculei de stiren

$$\text{I} \quad C_6H_5-CH=CH_2 + \overset{+}{A} \longrightarrow C_6H_5-\overset{+}{C}H-CH_2-A$$

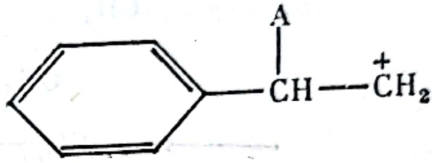
$$\text{II} \quad C_6H_5-CH=CH_2 + :B^- \longrightarrow C_6H_5-\overset{-}{\underset{\cdot\cdot}{C}}H-CH_2-B$$

$$\text{III} \quad C_6H_5-CH=CH_2 + \cdot R \longrightarrow C_6H_5-\dot{C}H-CH_2-R$$

Această concluzie, care la prima vedere pare neașteptată, rezultă din evaluarea comparativă a energiei ionilor și radicalilor ce se pot forma la adiția reactantului fie la grupa metilenică, fie la cea metinică. În reacția stirenului cu reactantul electrofil A^+ se pot forma doi cationi cu următoarea structură



Ia

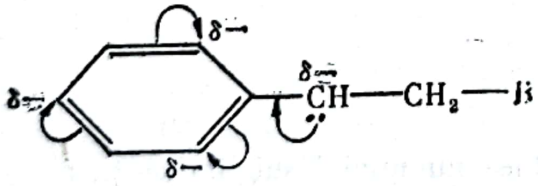


Ib

Energia lor este diferită. În cationul Ia electronii π ai nucleului benzenic sînt deplasați în sensul atomului de carbon din poziția α, încărcat pozitiv. Din această cauză sarcina pozitivă nu este complet localizată la acest atom : atomii de carbon din pozițiile orto și para ale nucleului benzenic poartă și ei sarcini pozitive parțiale. La cationul Ib electronii π ai nucleului benzenic nu pot participa la delocalizarea sarcinii pozitive a atomului de carbon din poziția β. Sarcina localizată la acest atom constituie motivul pentru care energia cationului Ib este mai mare decît a cationului Ia.

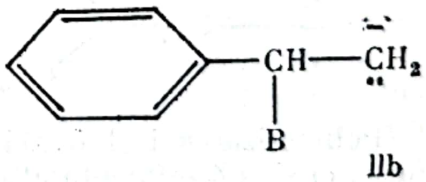
Este evident că formarea cationului Ia trebuie să se producă cu viteză mai mare. Cu alte cuvinte, reactanții electrofili se vor adiționa la grupa metilenică a moleculei de stiren.

În reacția stirenului cu reactantul nucleofil B^- se pot forma doi anioni



IIa

și



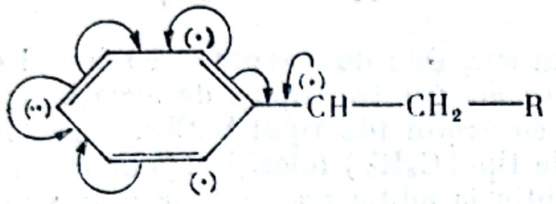
IIb

În anionul IIa perechea de electroni liberă a atomului de carbon din poziția α reacționează cu electronii π ai nucleului benzenic. Ea nu este localizată la atomul de carbon din poziția α, ci este deplasată spre nucleul benzenic. Din această cauză densitatea norului acestei perechi de electroni se extinde și asupra celor doi atomi de carbon din pozițiile orto și a atomului de carbon din poziția para a nucleului benzenic, care poartă astfel o sarcină negativă mică. În anionul IIb interacțiunea perechii de electroni ai atomului de carbon

din poziția β cu electronii π ai nucleului benzenic nu este posibilă. De aceea sarcina negativă este localizată la atomul de carbon din β, ceea ce constituie motivul pentru care anionul IIb are energie mai mare decît anionul IIa.

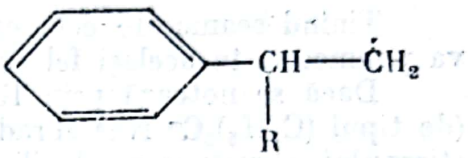
În consecință, și în cazul interacțiunii unui reactant nucleofil cu molecula de stiren adiția lui trebuie să se producă la grupa metilen.

La adiția agentului radicalic R· la molecula stirenului se pot forma doi radicali intermediari



IIIa

și



IIIb

În radicalul IIIa electronul impar al atomului de carbon din poziția α poate reacționa cu electronii π ai nucleului benzenic (compară cu p. 295). Norul electronului impar se extinde asupra atomului de carbon din poziția α și asupra a trei atomi de carbon ai nucleului benzenic (atomii din pozițiile orto și para) și prin urmare atomul de carbon din poziția α nu are un electron localizat.

În radicalul IIIb interacțiunea între electronul impar al atomului de carbon din poziția β și electronii π ai nucleului benzenic nu este posibilă și din această cauză electronul este localizat la atomul de carbon din poziția β. Aceasta constituie motivul pentru care energia radicalului IIIb este mai mare decît energia radicalului IIIa.

Prin urmare, și agenții radicalici trebuie să se adiționeze la grupa metilen a moleculei de stiren.

Datele experimentale concordă perfect cu concluziile de mai sus, conform cărora atacul primar al oricărui reactant asupra moleculei de stiren are loc la grupa metilen.

La adiția electrofilă a hidracizilor la stiren (după cum s-a arătat, primul stadiu al acestei reacții constă în adiția ionului H^+) hidrogenul se leagă de grupa metilen

$$C_6H_5-CH=CH_2 + H^+Br^- \longrightarrow C_6H_5-\underset{Br}{CH}-\underset{H}{CH_2}$$

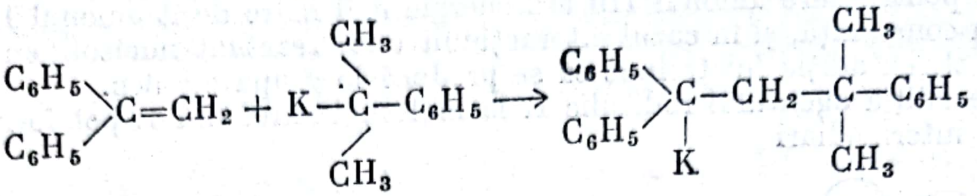
La adiția radicalică a acidului bromhidric la stiren în prezența peroxizilor (reacție care începe cu adiția bromului atomic la dubla legătură, v. p. 197), bromul se adiționează la grupa metilen

$$C_6H_5-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{\text{peroxid}} C_6H_5-\underset{H}{CH}-\underset{Br}{CH_2}$$

Nu există date experimentale asupra adiției nucleofile la stiren, deoarece reactanții nucleofili provoacă de obicei polimerizarea stirenului. Se cunosc însă reacții, de exemplu adiția la difeniletilena asimetrică a derivatului potasic

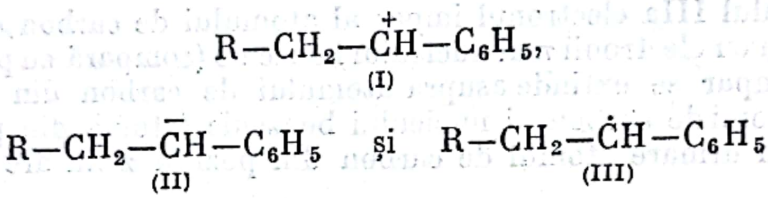
Scanned with OKEN Scanner

al izopropilbenzenului (care începe fără îndoială cu atacul anionului organic) în care anionul de fenilizopropil se adiționează de asemenea la grupa metilen

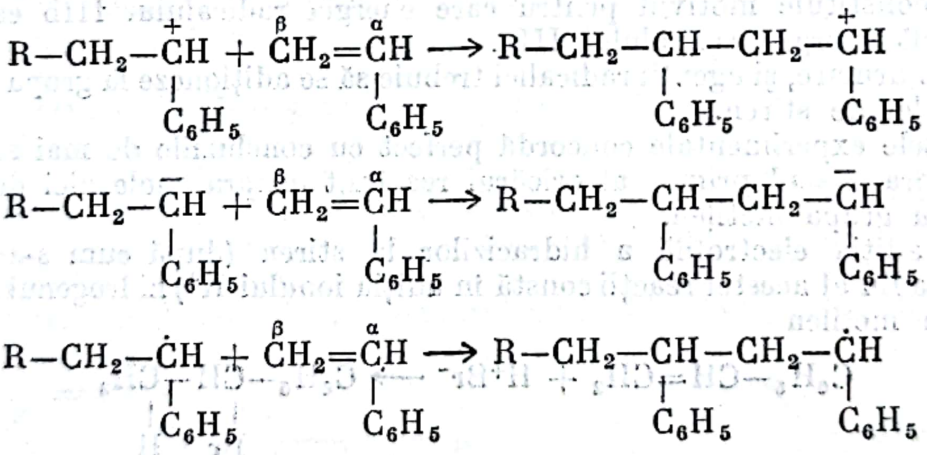


Ținînd seama de cele expuse mai sus, este de așteptat că stirenul se va polimeriza în același fel sub acțiunea acestor trei tipuri de agenți.

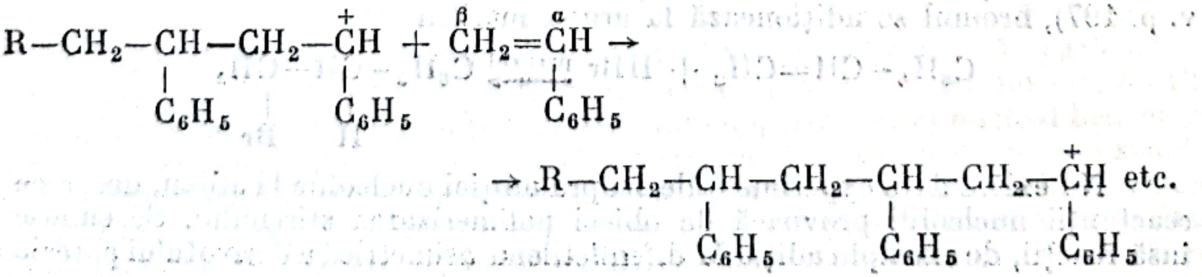
Dacă se notează prin R agenții electrofili (de tipul $SnCl_4$), nucleofili (de tipul $(C_6H_5)_3C^-\ Na^+$ și radicalici (de tipul $C_6H_5^{\cdot}$) folosiți în polimerizarea stirenului, structura produșilor ce se obțin la adiția reactanților R la stiren va fi următoarea

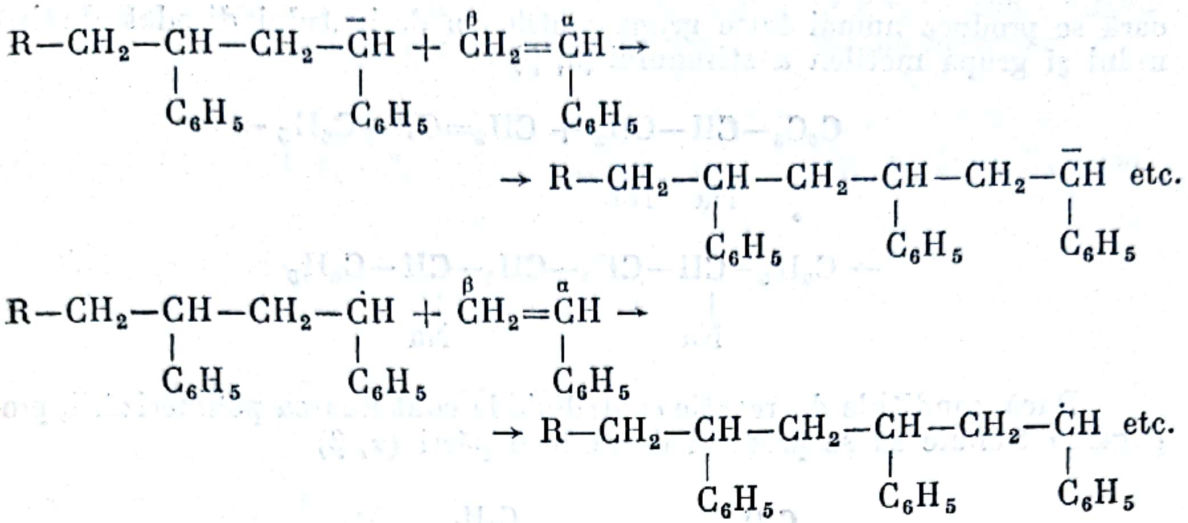


Din motivele expuse mai sus, a doua moleculă de stiren se poate adiționa la cationul I, la anionul II și la radicalul III numai cu ajutorul grupei sale metilen



Propagarea ulterioară a lanțului trebuie să se producă în mod absolut analog





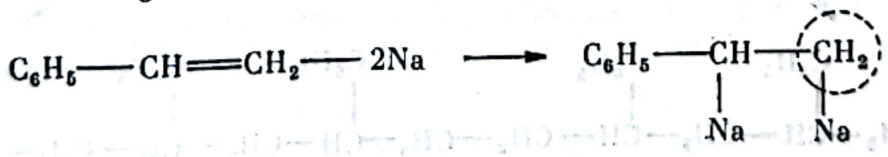
Prin urmare, independent de natura agentului care produce polimerizarea, propagarea lanțului are loc prin adiția grupei metilenice a unei molecule de stiren la grupa metinică a celeilalte molecule (α, β).

Această concluzie concordă satisfăcător cu faptele constatate la cercetarea structurii polimerilor stirenului.

Este interesantă polimerizarea stirenului sub acțiunea sodiului metalic. Dacă reacția se oprește la stadiul de dimerizare (așa cum se întîmplă sub acțiunea sodiului asupra stirenului în soluție alcoolică), se formează 1,4-difenilbutan, a cărui formare nu se poate explica altfel decît prin dimerizarea stirenului prin atomii de carbon din poziția β (β, β). Dacă însă polimerizarea continuă, cu formarea polistirenilor, dispoziția predominantă a moleculelor în aceștia este α, β.

Polimerizarea compușilor nesaturați sub acțiunea metalelor alcaline se consideră de obicei, destul de justificat, ca o reacție radicalică; particularitățile polimerizării stirenului, expuse mai sus, nu se pot explica însă prin reacțiile radicalilor liberi. Aceste particularități se pot înțelege dacă se admite mecanismul organometalic al polimerizării stirenului sub acțiunea sodiului metalic.

În acest caz primul stadiu al reacției constă în adiția a doi atomi de sodiu la dubla legătură



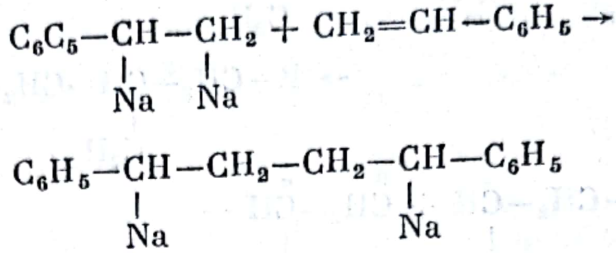
În derivatul disodat al stirenului astfel obținut, locul cu activitate nucleofilă maximă este grupa CH_2 (încercuită) *). De aceea reacția ulteri-

*) Această concluzie se bazează pe faptul că compușii organo-sodici din seria alifatică reacționează ușor cu toluenul, extrăgînd un proton din grupa metil, de exemplu

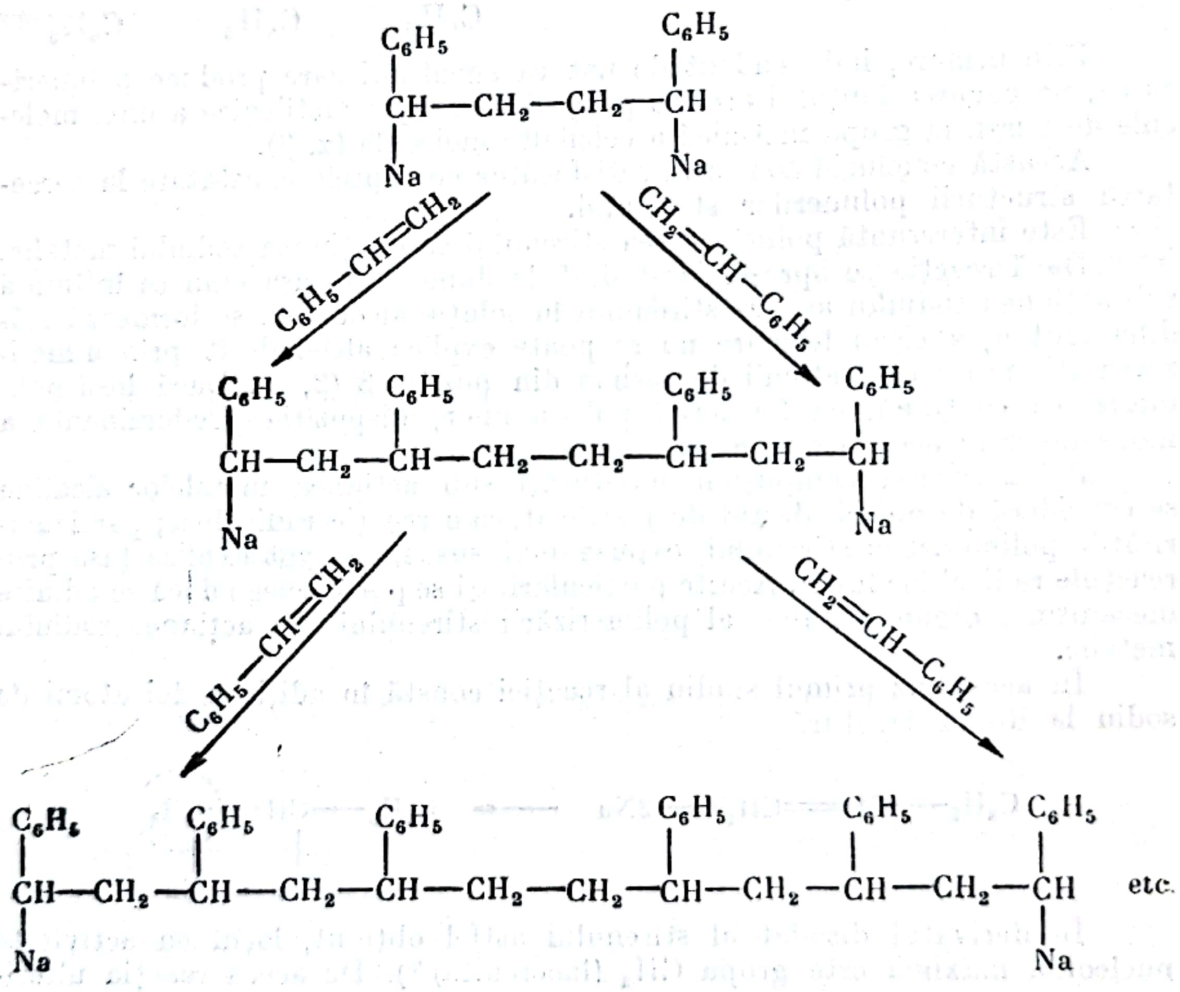
$$CH_3Na + CH_3 - C_6H_5 \rightarrow CH_4 + NaCH_2C_6H_5$$

Reacția inversă nu este posibilă, deoarece benzilsodiul nu este un agent nucleofil destul de puternic pentru a extrage un proton din metan. În derivatul disodat al stirenului grupa CHNa

oară se produce numai între grupa metilen a derivatului disodat al stirenului și grupa metilen a stirenului (β, β)



Dacă condițiile de reacție contribuie la continuarea polimerizării, propagarea trebuie să se producă de ambele părți (α, β)

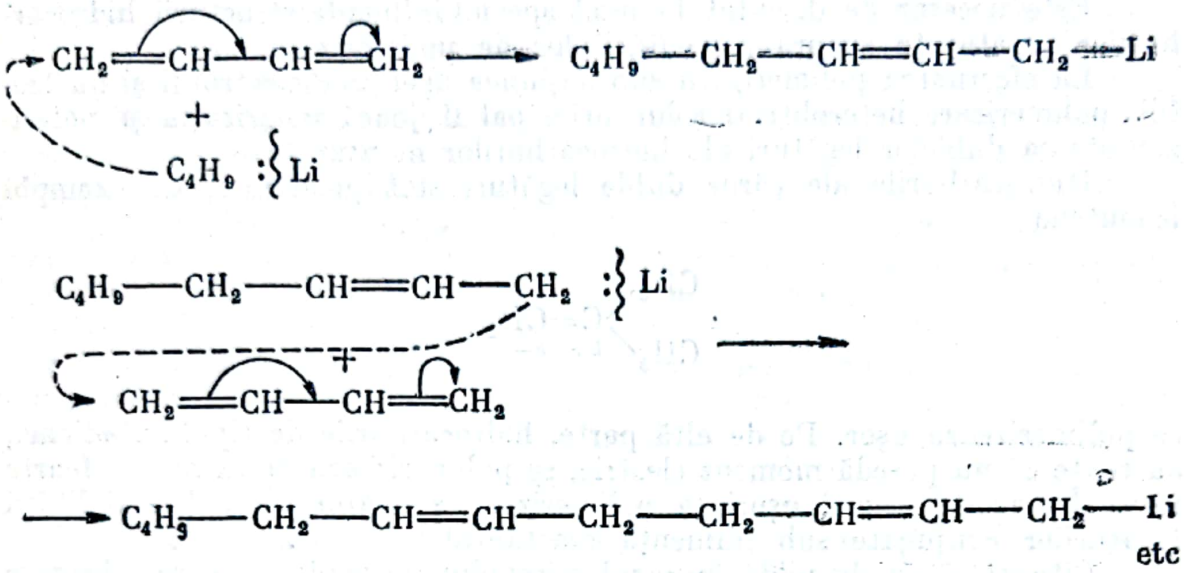


Concepțiile de mai sus asupra mecanismului organo-metalic al polimerizării stirenului sînt destul de bine fundamentate experimental, deoarece

---

are proprietăți nucleofile asemănătoare cu grupa $NaCH_2$ din benzilsodiu, iar grupa $-CH_2-Na$ se aseamănă cu aceeași grupă din metilsodiu.

polimerizarea hidrocarburilor nesaturate decurge ușor sub acțiunea derivaților organo-metalici propriu-ziși ai metalelor alcaline, de exemplu

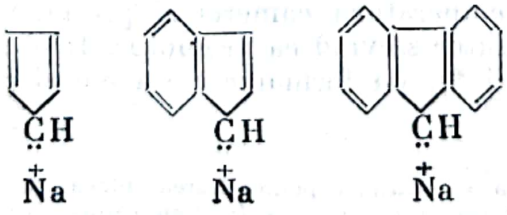


Raportul între produșii de adiție 1,4 și 1,2 este determinat de aceiași factori care au fost cercetați în cazul adiției electrofile la hidrocarburile cu legături conjugate (v. p. 219).

Deoarece adiția derivatului organo-metalic RMe la o dienă începe probabil cu adiția anionului R:, natura acestuia trebuie să influențeze considerabil viteza de polimerizare.

Agenții de polimerizare cei mai activi de acest gen sînt combinațiile organo-metalice ale metalelor alcaline, derivate de la hidrocarburile alifatice. Aceasta se explică prin faptul că în anionii acestor compuși (CH_3:, C_2H_5:, C_3H_7: etc.) perechea de electroni este localizată la un singur atom de carbon și prin urmare ei au energie și reactivitate mare.

Dimpotrivă, derivații organo-litici și organo-sodici ai ciclopentadienei, indenului și fluorenului nu pot produce polimerizarea butadienei, deoarece în anionii acestor compuși perechea de electroni care determină sarcina lor negativă nu este localizată la un anumit atom de carbon



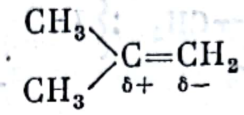
ci este extinsă asupra mai multor atomi de carbon, ceea ce constituie motivul pentru care acești anioni au energie mică și reactivitate scăzută.

INFLUENȚA STRUCTURII OLEFINELOR ASUPRA CAPACITĂȚII LOR DE POLIMERIZARE

Este necesar de discutat în mod special influența structurii hidrocarburilor nesaturate asupra capacității lor de polimerizare.

La efectuarea polimerizării sub acțiunea agenților electrofili și nucleofili (polimerizare heterolitică) rolul principal îl joacă polarizația și polarizabilitatea dublelor legături ale hidrocarburilor nesaturate.

Hidrocarburile ale căror duble legături sînt polarizate, de exemplu izobutena



se polimerizează ușor. Pe de altă parte, hidrocarburile de tipul butadienei, cu toate că nu posedă moment electric, se polimerizează de asemenea foarte ușor. În aceste cazuri ușurința polimerizării se datorește polarizabilității legăturilor conjugate sub influența reactantului.

Cîteodată, ca de pildă în cazul stirenului, ușurința cu care decurge polimerizarea este determinată de ambii factori : polarizația și polarizabilitatea.

În cazurile cînd dublele legături ale compușilor nesaturați nu sînt polarizate și se polarizează greu sub influența reactantului, polimerizarea nu are loc decît în condiții energice.

Aceasta se vede clar la compararea condițiilor de polimerizare a izobutenei și etilenei.

Sub acțiunea acidului sulfuric diluat (65—70%) izobutena se polimerizează la 25—30°C.

Clorura de aluminiu, trifluorura de bor și alți catalizatori asemănători provoacă polimerizarea izobutenei (ducînd la formarea unui produs asemănător cauciucului) la temperaturi de circa —70°C.

În prezența floridinei (hidrosilicatului de aluminiu) izobutena se polimerizează ușor chiar la —80°C.

Etilena nu se polimerizează sub acțiunea acidului sulfuric (nu se formează decît sulfat acid și neutru de etil). Încercările de a realiza polimerizarea prin ridicarea temperaturii nu duc la nici un rezultat (nu se produce decît oxidarea etilenei).

Etilena se polimerizează sub acțiunea clorurii de aluminiu sau a trifluorurii de bor la temperatura camerei și presiune ridicată, în prezența hidracidului corespunzător servind ca promotor. În acest caz se produce însă polimerizare conjugată *), cu formarea unui amestec de parafine și cicloparafine.

*) Se obișnuiește să se distingă polimerizarea adevărată și polimerizarea conjugată. Produșii polimerizării adevărate constau din olefine, ale căror greutăți moleculare sînt multipli ai greutății moleculare a monomerului. Polimerizarea conjugată duce la un amestec complex de parafine, olefine, diolefine, cicloparafine, cicloolefine, ciclodiolefine și cîteodată hidrocarburi aromatice. Produșii acestei polimerizări nu conțin neapărat un număr de atomi de carbon, care să fie un multiplu al numărului de atomi de carbon din molecula monomerului.

Scanned with OKEN Scanner

A.M. Butlerov a descris pentru prima oară deosebirea între capacitatea de polimerizare a etilenei pe de-o parte și a propenei și butenei pe de altă parte, sub acțiunea trifluorurii de bor [44]. El a arătat că în prezența trifluorurii de bor etilena nu se polimerizează nici chiar la 200°C, pe cînd propena și butena se polimerizează chiar la temperatura camerei.

Hidrocarburile nesaturate, ale căror duble legături nu sînt polarizate și au polarizabilitate redusă, se polimerizează ușor sub acțiunea catalizatorilor cu caracter radicalic, de exemplu a peroxizilor organici. Absența unor sarcini despărțite nu împiedică atacul radicalilor electric neutri asupra olefinelor. Astfel, etilena dă sub acțiunea peroxizilor la 200—300 atm un polimer macromolecular. În prezența metanolului și a peroxidului de benzoil la 110—120°C se formează o ceară cu greutate moleculară între 2000—3000. Polimerizarea la 1000—2000 at și 180—220°C în prezența 0,05—0,1% oxigen (servind drept catalizator cu caracter radicalic) dă o polietilenă solidă, cu greutatea moleculară 15 000—20 000 și mai mult (pînă la circa 50 000); acest produs posedă proprietăți electrice extrem de prețioase.

Această polietilenă este așa-numita polietilenă „de înaltă presiune". Moleculele ei conțin catene laterale lungi și scurte.

Ziegler [44a] a propus o metodă de obținere a polietilenei „de presiune joasă", cu greutate moleculară pînă la circa 3.10^6. Metoda constă în polimerizarea etilenei cu ajutorul unor catalizatori micști (de ex. $TiCl_4+Al(C_2H_5)_3$*). Titanul se transformă într-un compus cu valență inferioară. Natta a propus un mecanism anionic pentru această reacție.

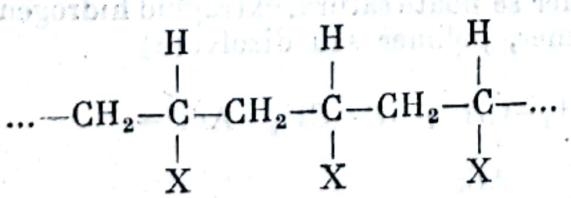
Polietilena de „presiune joasă" se deosebește, probabil, nu numai printr-o greutate moleculară mai mare, ci și prin absența ramificărilor în moleculă.

La polimerizarea compușilor vinilici, independent de mecanismul reacției, se obțin catene polimere cu următoarea structură

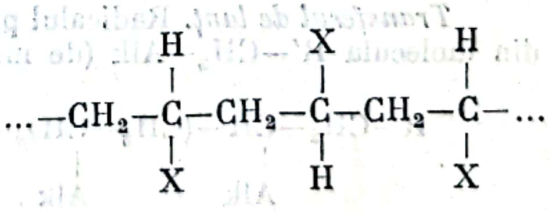
$$\ldots{-}CH_2{-}CHX{-}CH_2{-}CHX{-}CH_2{-}CHX{-}\ldots$$

Toți atomii de carbon legați de substituenții X sînt asimetrici.

Așezarea substituenților în jurul acestor atomi de carbon asimetrici poate fi dezordonată (polimeri *atactici*) sau ordonată. Dacă toți atomii de carbon asimetrici din catenă au configurație identică (d sau l) polimerii respectivi se numesc *izotactici*. În cazul cînd atomii asimetrici d și l alternează regulat, polimerii se numesc *sindiotactici*:



Polimer izotactic



Polimer sindiotactic

*) Nenițescu a realizat polimerizarea etilenei la presiune normală cu ajutorul $AlkNa+TiCl_4$ [44 b].

Natta [44c] a stabilit că polimerii izotactici se pot obține la polimerizarea propenei și a altor hidrocarburi vinilice sub acțiunea unor catalizatori micști (compuși organici ai aluminiului $+TiCl_3$).

Polimerii atactici sînt amorfi, iar cei izotactici și sindiotactici sînt cristalini; din această cauză ei au multe proprietăți valoroase din punct de vedere practic.

Primele concluzii importante asupra polimerizării olefinelor după mecanismul radicalic au fost formulate de N.D. Preanișnikov în anul 1928 [45]. Studiind polimerizarea etilenei și pseudobutenei sub acțiunea descărcărilor întunecoase el a menționat că acest proces amintește în linii generale polimerizarea olefinelor la temperatură și presiune înaltă. N.D. Preanișnikov a ajuns la concluzia că procesul de polimerizare este însoțit nu numai de migrarea atomilor de hidrogen, dar și de eliminarea și adiția radicalilor hidrocarbonați.

Datele existente astăzi permit să ne facem o imagine destul de clară asupra mecanismului polimerizării prin lanțuri radicalice a olefinelor.

Inițierea. Primul stadiu al polimerizării, inițiată de peroxizi, constă în descompunerea peroxidului, cu formarea radicalilor liberi

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R \longrightarrow R\cdot + CO_2 + \cdot OCOR$$

La inițierea reacției cu oxigen, peroxidul sau radicalul liber se pot forma din produsul de adiție a oxigenului la olefină. În cazul polimerizării termice sau fotochimice radicalul liber se poate forma prin ruperea dublei legături sau disocierea legăturii C—H.

Propagarea lanțului. Radicalul liber R· reacționează cu olefina în modul următor

$$R\cdot + CH_2{=}CH-Alk \longrightarrow R-CH_2-\dot{C}H-Alk \qquad a)$$

$$R-CH_2-\dot{C}H-Alk + (n+1)CH_2{=}CH-Alk \rightarrow$$

$$\rightarrow R-CH_2-\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}}-(CH_2-\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}})_n-CH_2-\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{\dot{C}H}} \qquad b)$$

Transferul de lanț. Radicalul polimer se poate satura, extrăgînd hidrogen din molecula $R'-CH_2-Alk$ (de monomer, polimer sau dizolvant)

$$R-CH_2-\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}}-(CH_2-\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}})_n-CH_2-\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{\dot{C}H}} + R'-CH_2-Alk \rightarrow$$

$$\rightarrow R-CH_2-\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}}-(CH_2-\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH}})_n-CH_2-\underset{\displaystyle Alk}{\underset{|}{CH_2}} + R'-\dot{C}H-Alk \qquad c)$$

Transferul de lanț este posibil și prin trecerea hidrogenului de la radicalul polimer la molecula de monomer

$$R-CH_2-\underset{\underset{Alk}{|}}{CH}-(CH_2-\underset{\underset{Alk}{|}}{CH})_n-CH_2-\underset{\underset{Alk}{|}}{\dot{C}H} + CH_2=CH-Alk \rightarrow$$

$$\rightarrow R-CH_2-\underset{\underset{Alk}{|}}{CH}-(CH_2-\underset{\underset{Alk}{|}}{CH})_n-CH=CH-Alk + CH_3-\dot{C}H-Alk \qquad d)$$

Radicalii liberi $R'-\dot{C}H-Alk$ și $CH_3\dot{C}H-Alk$, care s-au format în stadiile (*c*) și (*d*) inițiază lanțuri noi ca în stadiile (*a*) și (*b*).

Ruperea lanțului. Doi radicali liberi (care nu trebuie neapărat să fie identici) se pot recombina (*e*) sau disproporționa (*f*)

$$2R-CH_2-\underset{\underset{Alk}{|}}{CH}-(CH_2-\underset{\underset{Alk}{|}}{CH})_n-CH_2-\underset{\underset{Alk}{|}}{\dot{C}H} \rightarrow$$

$$R-CH_2-\underset{\underset{Alk}{|}}{CH}-(CH_2-\underset{\underset{Alk}{|}}{CH})_n-CH_2-\underset{\underset{Alk}{|}}{CH}-\underset{\underset{Alk}{|}}{CH}-CH_2(\underset{\underset{Alk}{|}}{CH}-CH_2)_n-\underset{\underset{Alk}{|}}{CH}-CH_2R \qquad e)$$

$$2R-CH_2-\underset{\underset{Alk}{|}}{CH}-(CH_2-\underset{\underset{Alk}{|}}{CH})_n-CH_2-\underset{\underset{Alk}{|}}{\dot{C}H} \rightarrow$$

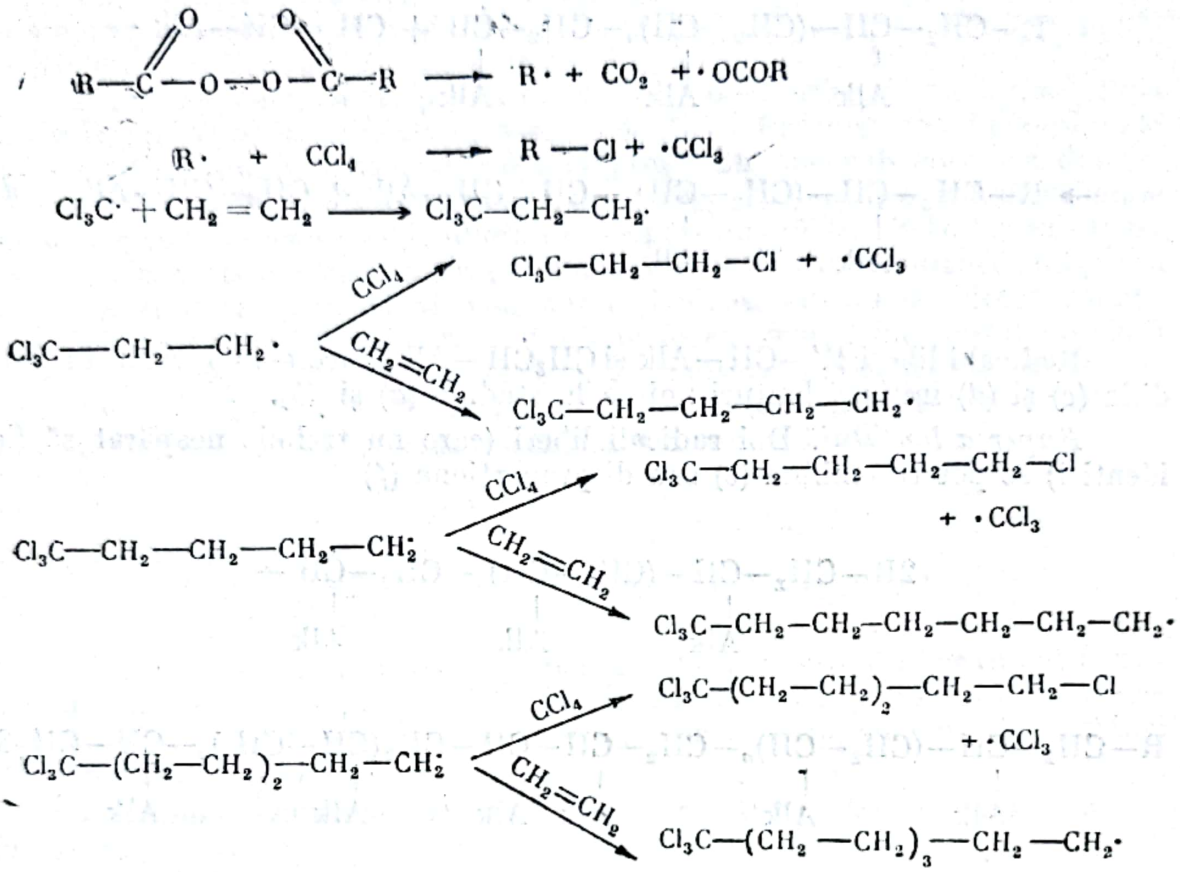
$$\rightarrow R-CH_2-\underset{\underset{Alk}{|}}{CH}-(CH_2-\underset{\underset{Alk}{|}}{CH})_n-CH=CH-Alk +$$

$$+ R-CH_2-\underset{\underset{Alk}{|}}{CH}-(CH_2-\underset{\underset{Alk}{|}}{CH})_n-CH_2-CH_2-Alk \qquad f)$$

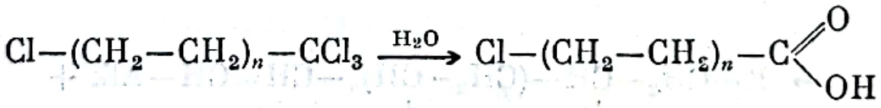
Ruperea lanțului se poate produce și prin interacțiunea radicalului polimer cu impuritățile conținute în monomer. De aici rezultă necesitatea de a utiliza monomeri foarte puri, atunci cînd se urmărește obținerea polimerilor cu greutate moleculară foarte mare.

Scanned with OKEN Scanner

O interesantă și curioasă reacție de polimerizare radicalică este polimerizarea etilenei inițiată de peroxizi și întreruptă de tetraclorura de carbon (telomerizarea)



În funcție de condițiile de reacție se formează preferențial unii sau alții din produșii de telomerizare. Telomerizarea este o cale comodă de sinteză a acizilor monobazici, substituiți cu clor în poziția ω



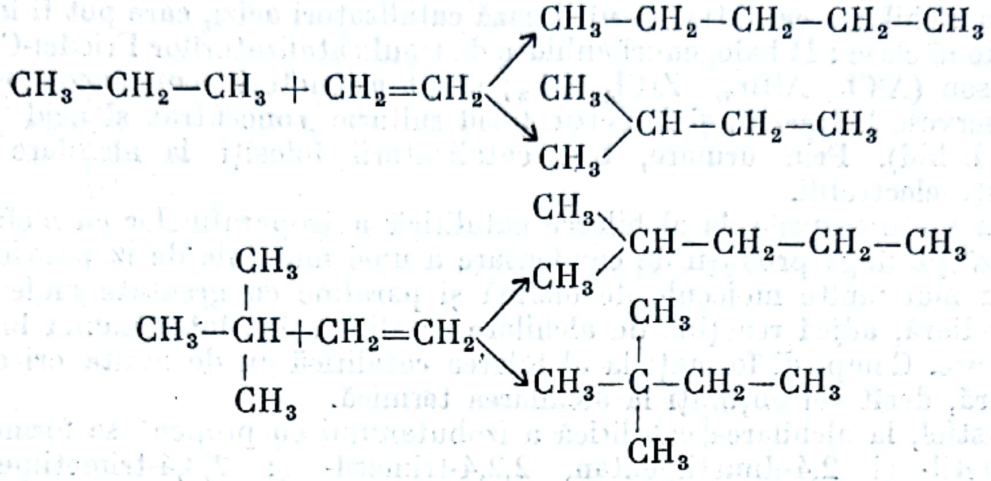
Trebuie menționat că procesul de telomerizare, în particular, și procesul de polimerizare sub influența agenților radicalici, în general, nu pot fi explicate decît prin reacțiile unor radicali liberi cinetic independenți. Este foarte puțin probabil, ca asemenea procese să poată decurge exclusiv în „cușca de reacție", fără formarea radicalilor liberi ca particule cinetice independente.

ALCHILAREA PARAFINELOR CU OLEFINE

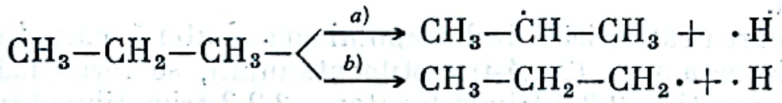
Reacția de alchilare a parafinelor cu olefine, descoperită în 1932—1935, are o mare importanță practică, deoarece ea se aplică la sinteza hidrocarburilor cu schelet ramificat, care au o cifră octanică mare.

Alchilarea poate fi termică și catalitică. Propanul și parafinele superioare se pot alchila prin metoda termică. Această alchilare necesită temperaturi și presiuni înalte (circa 500°C și 200—300 at).

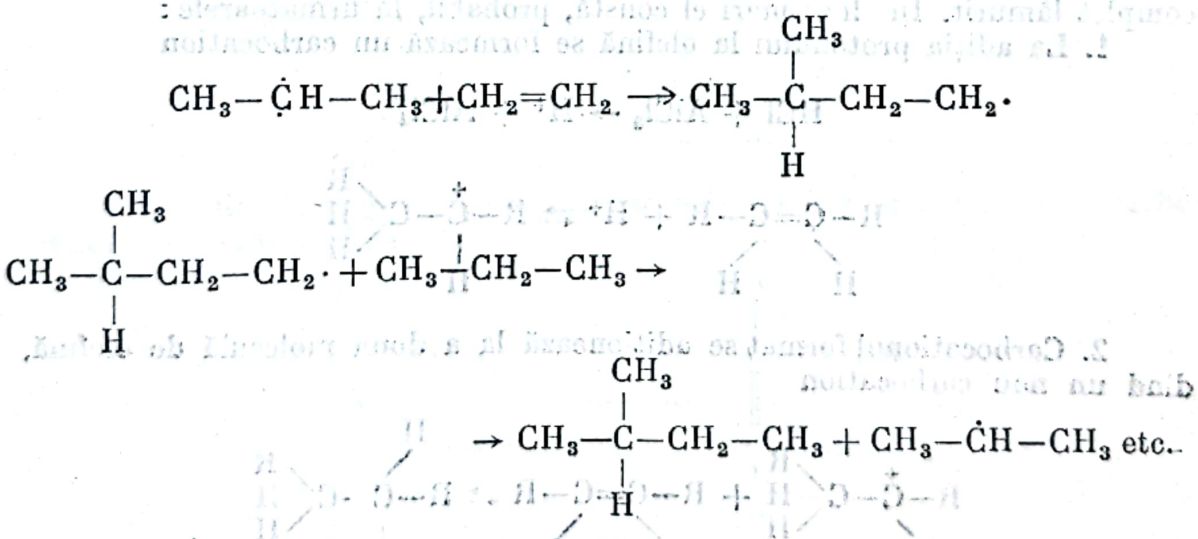
Reacția constă în adiția parafinei la dubla legătură a olefinei (hidrogenul se adiționează la unul din atomii de carbon nesaturat, iar radicalul alchil, la celălalt)



Alchilarea termică este probabil un proces radicalic înlănțuit, al cărui mecanism poate fi reprezentat în modul următor



Deoarece radicalii liberi secundari se formează mai ușor decît cei primari, produșii principali de reacție își datorează proveniența radicalului izopropil.



n-Pentanul se formează în această reacție în cantități mult mai mici decît izopentanul.

Deoarece radicalul hidrocarbonat terțiar $(CH_3)_3C\cdot$ se formează mai ușor decît radicalul primar $(CH_3)_2CHCH_2\cdot$, la alchilarea izobutanului cu

etilenă se obțin cantități mai mari de 2,2-dimetilbutan (44%), decît de 2-metilpentan (11%).

Alchilarea catalitică poate fi efectuată numai în cazul parafinelor care conțin atomi de hidrogen terțiari. Reacția are loc în condiții mult mai blînde (temperatura între —30 și +100°C, presiunea 1—15 at). La alchilarea catalitică randamentele sînt mai mari decît în alchilarea termică.

În alchilarea catalitică se utilizează catalizatori acizi, care pot fi împărțiți în două clase : 1) halogenuri anhidre de tipul catalizatorilor Friedel-Crafts-Gustavson ($AlCl_3$, $AlBr_3$, $ZrCl_4$, BF_3; drept promotori pentru acești catalizatori servesc hidracizii) și 2) acizii (acid sulfuric concentrat și acid fluorhidric lichid). Prin urmare, toți catalizatorii folosiți la alchilare sînt reactanți electrofili.

În toate cazurile, la alchilarea catalitică a izoparafinelor cu olefine se formează pe lîngă produșii de condensare a unei molecule de izoparafină cu una sau mai multe molecule de olefină și parafine cu greutate moleculară intermediară, adică reacțiile de alchilare catalitică sînt întotdeauna însoțite de cracare. Compușii formați la alchilarea catalitică au de multe ori o altă structură, decît cei obținuți la alchilarea termică.

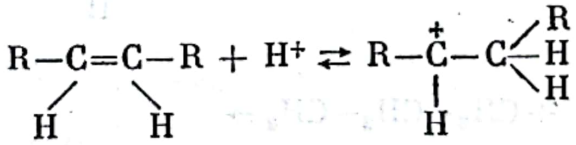
Astfel, la alchilarea catalitică a izobutanului cu propenă se formează : 2,3-dimetil- și 2,4-dimetilpentan, 2,2,4-trimetil- și 2,3,4-trimetilpentan, 2,3-dimetilbutan, 2-metilbutan. 2,2-Dimetilpentanul, care se formează de obicei la alchilarea termică, nu a fost identificat printre produșii de alchilare catalitică.

La alchilarea catalitică a izobutanului cu izobutenă, care duce în special la formarea izooctanului (2,2,4-trimetilpentanului), se formează ca produși secundari ai reacției 2,3,3-trimetilpentan, 2,2,3-trimetilpentan, 2,3,4-trimetilpentan și 2,4-dimetilpentan.

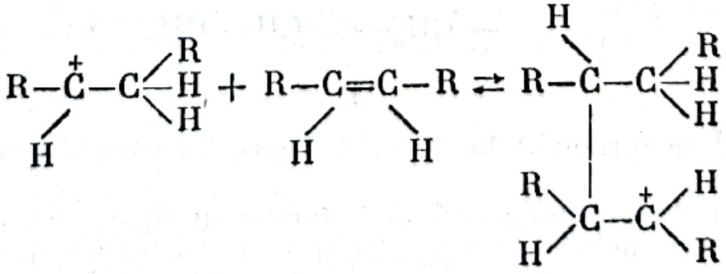
Mecanismul alchilării catalitice a izoparafinelor cu olefine nu este încă complet lămurit. În linii mari el constă, probabil, în următoarele :

1. La adiția protonului la olefină se formează un carbocation

$$HCl + AlCl_3 \rightarrow H^+ + AlCl_4^-$$

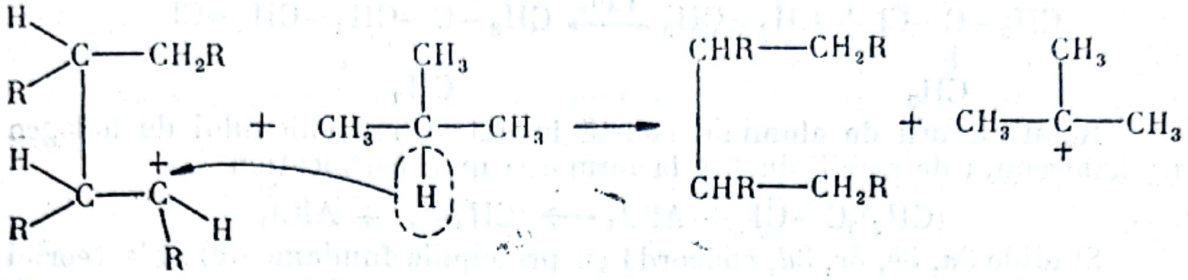


2. Carbocationul format se adiționează la a doua moleculă de olefină, dînd un nou carbocation

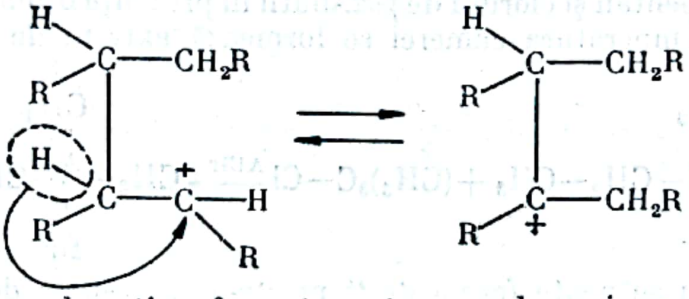


3. Carbocationul format în stadiul al doilea poate suferi una din următoarele transformări :

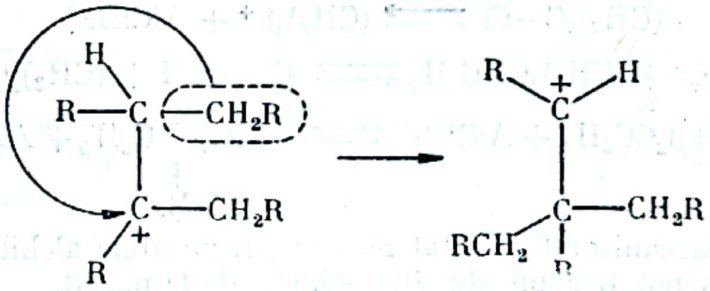
a) el poate extrage un atom de hidrogen împreună cu perechea lui de electroni din molecula de izoparafină de exemplu din izobutan



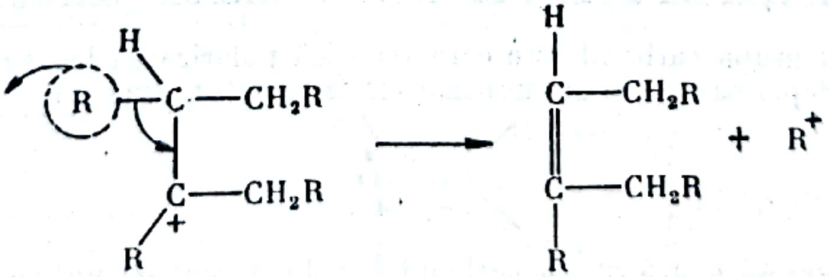
b) către atomul de carbon care poartă sarcina pozitivă poate migra atomul de hidrogen de la atomul de carbon din poziția α cu perechea lui de electroni



c) în noul carbocation format poate avea loc migrarea grupei alchil de la atomul de carbon din poziția α cu perechea ei de electroni



d) în sfîrșit, se poate produce disociere, cu formarea unui nou carbocation și a unei olefine

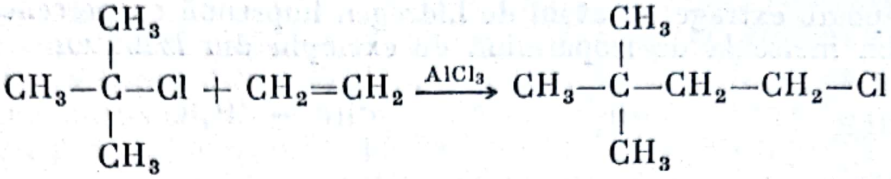


Dispunem de dovezi indirecte pentru confirmarea existenței diferitelor stadii ale reacției complicate de alchilare catalitică a izoparafinelor cu olefine [46].

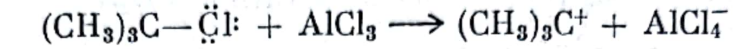
Stadiul 1 nu poate provoca îndoieli, deoarece proprietatea olefinelor de a adiționa un proton este bine cunoscută.

Scanned with OKEN Scanner

Stadiul 2 este un caz binecunoscut de adiție a halogenurilor de alchil la olefine, în prezența clorurii de aluminiu, de exemplu



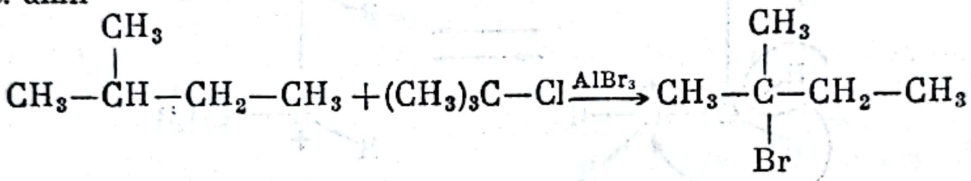
Rolul clorurii de aluminiu constă în extragerea anionului de halogen din halogenura de alchil, ducînd la formarea unui carbocation



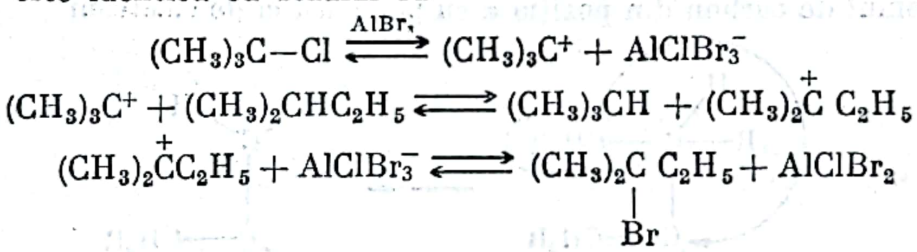
Stadiile 3*a*, 3*b*, 3*c*, 3*d*, concordă cu principiile fundamentale ale teoriei carbocationilor, care într-o serie de cazuri au fost confirmate experimental.

Astfel, posibilitatea decurgerii stadiului 3*a* a fost confirmată prin studiul reacției între izopentan și clorura de *terț.*-butil în prezența bromurii de aluminiu.

Chiar la temperatura camerei se formează extrem de repede bromura de *terț.*-amil



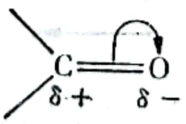
Aceasta nu se poate forma decît printr-o succesiune de reacții, dintre care una este identică cu stadiul 3*a*



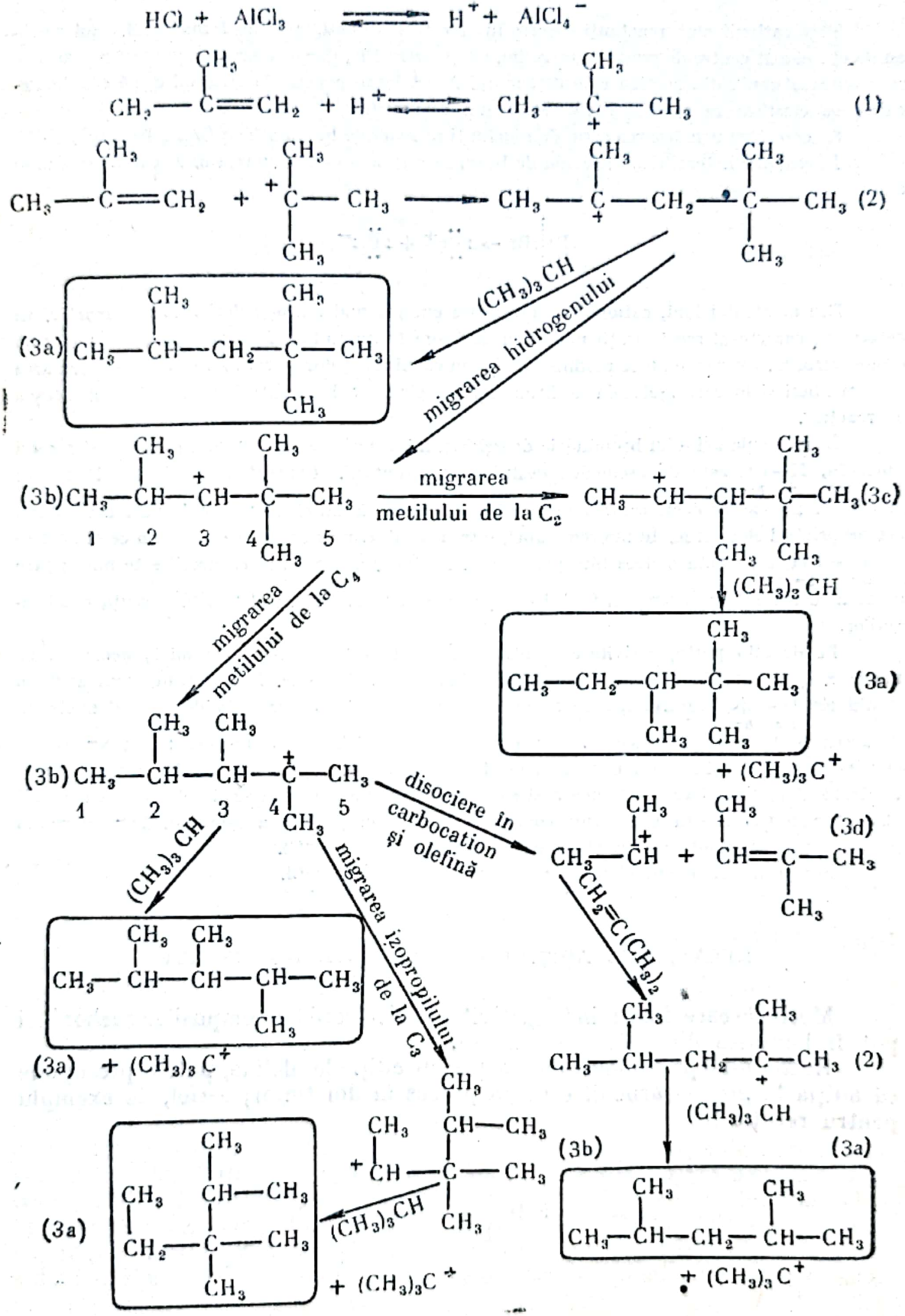
Folosind mecanismul cercetat mai sus, rezultatele alchilării izobutanului cu izobutenă pot fi explicate prin schema de la p. 273.

ADIȚIA LA DUBLA LEGĂTURĂ CARBON—OXIGEN

Pentru grupa carbonil este caracteristică polarizarea legăturii π. Electronii π se deplasează spre atomul mai electronegativ, oxigenul



Din această cauză grupa carbonil are două centre: un centru pozitiv (electrofil, cationoid) la carbon și un centru negativ (nucleofil, anionoid) la oxigen. În reacțiile compușilor carbonilici, rolul determinant îl joacă centrul electrofil la carbon, deoarece, spre deosebire de olefine, grupa carbonil adiționează ușor reactanți nucleofili (HCN, NH_3, $NaHSO_3$).


HCl + AlCl3 ⇌ H+ + AlCl4−
(1)
(2)
(3a)
(3b)
(3c)
(3d)
(CH3)3 CH
migrarea hidrogenului
migrarea metilului de la C2
migrarea metilului de la C4
disociere în carbocation și olefină
migrarea izopropilului de la C3
CH2=C(CH3)2
+ (CH3)3C+

Toți cationii sînt reactanți electrofili, iar toți anionii, reactanți nucleofili. Moleculele au de obicei atît centre de reacție electrofile, cît și nucleofile, dar în marea majoritate a cazurilor reactivitatea unuia din acestea este mai mare. Acest lucru constituie criteriul după care moleculele se clasifică în reactanți electrofili sau nucleofili.

Să cercetăm următoarea serie de reactanți în reacțiile heterolitice : Br_2, HBr, H_2O, HCN.

În reacțiile heterolitice molecula de brom se scindează cu formarea unui cation și a unui anion

$$Br:Br \rightarrow :\ddot{Br}^{+} + :\ddot{Br}:^{-}$$

Din acești doi ioni, cationul de brom are energie mai mare și deci este mai reactiv. El determină caracterul reactivității moleculei de brom în ansamblu și de aceea această moleculă este electrofilă. Lucrurile nu se modifică de loc în cazul reacțiilor în care nu se produce formarea de ioni liberi și în care molecula de brom suferă scindarea heterolitică, reacționînd în „cușca de reacție".

În molecula acidului bromhidric deosebirea între activitatea centrului electrofil și a celui nucleofil, $\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Br}$, este de asemenea destul de pronunțată. Centrul electrofil (la hidrogen) este mult mai activ decît centrul nucleofil și din această cauză molecula de acid bromhidric are proprietăți electrofile. În molecula apei, între activitatea centrului electrofil și a celui nucleofil, $\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{O}H$, nu există o deosebire prea mare. Activitatea centrului electrofil este mică; prin aceasta se explică, de exemplu, faptul că apa nu se adiționează la olefine în absența catalizatorilor.

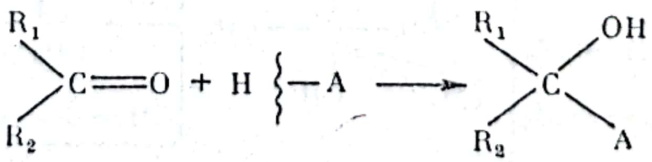
Pe de altă parte, activitatea centrului nucleofil este de asemenea mică, deoarece, cu unele excepții (v.p.278) apa nu se adiționează la aldehide și cetone. În sfîrșit, în cazul acidului cianhidric $\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{C}N$, reactivitatea moleculei în ansamblu este determinată de centrul nucleofil, deoarece existența unei perechi de electroni neparticipanți la carbon în ionul : $C \equiv N^-$ face ca el să aibă o energie și o reactivitate mai mari decît ionul H^+. Anionul CN^- tinde să atace centrul electrofil al moleculei ce reacționează și să pună în comun perechea sa de electroni cu un alt atom, formînd cu acesta o legătură covalentă. Această proprietate a anionului CN^- determină printre altele constanta de disociere foarte mică a HCN($7 \cdot 10^{-10}$).

Prin urmare, acidul cianhidric este un reactant nucleofil.

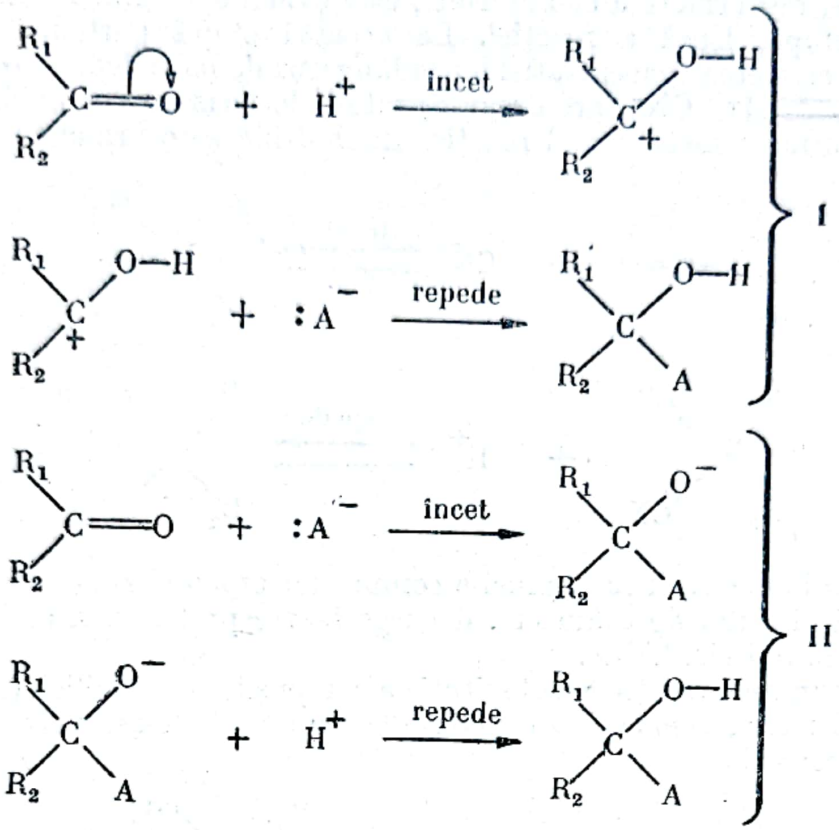
MECANISMUL ADIȚIEI REACTANȚILOR NUCLEOFILI

Motivele care determină reactivitatea electrofilă a compușilor carbonilici pot fi lămurite din cele ce urmează.

Bazîndu-ne pe analogia cu reacțiile de adiție la olefine, putem presupune că adiția la grupa carbonil este un proces în doi timpi; astfel, de exemplu pentru reacția



s-ar părea că ar putea exista două mecanisme



Deoarece cinetica reacției este determinată de etapa lentă, pentru rezolvarea problemei mecanismului real al adiției la grupa carbonil, trebuie să evaluăm vitezele etapelor lente ale reacțiilor decurgînd după mecanismele I și II.

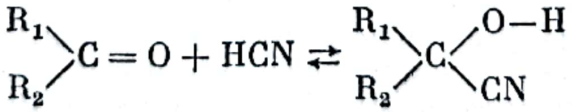
În primul caz, în etapa lentă a reacției se formează un cation cu sarcină pozitivă la carbon, iar în al doilea caz un anion cu sarcină negativă la oxigen.

Energia anionului trebuie să fie mai mică decît energia cationului. Se cunosc mulți anioni stabili cu sarcină la oxigen, de exemplu HO^-, $AlkO^-$ etc. Dimpotrivă, cationii cu sarcină pozitivă la carbon sînt foarte nestabili, cu excepția cationilor de tipul triarilmetilului.

Prin urmare, adiția la compușii carbonilici trebuie să aibă loc după mecanismul II, cu formarea intermediară a unui anion stabil.

Datele experimentale confirmă această presupunere teoretică.

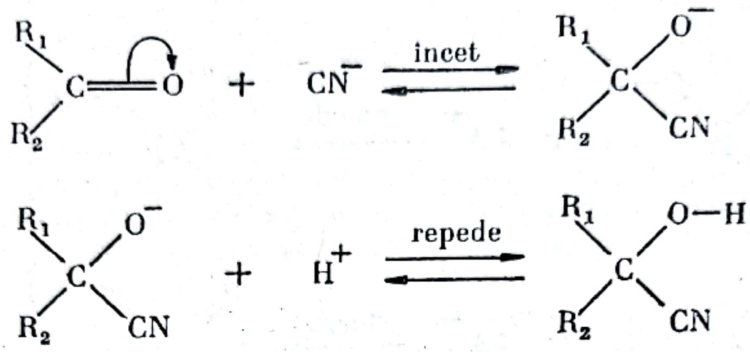
Astfel, de exemplu, reacția cianhidrinei



care este o reacție bimoleculară, se accelerează prin adăugare de baze sau de săruri de acizi slabi, dar nu de săruri neutre și se încetinește prin adăugare de acizi [47]. Din aceste fapte rezultă, în primul rînd, că acidul cianhidric nu se adiționează sub formă de moleculă. Dacă ionii H^+ și CN^- s-ar adiționa simultan, reacția ar fi trimoleculară, viteza ei ar depinde de concentrația a doi ioni și nu s-ar modifica la adăugarea unor cantități mici de acizi sau baze.

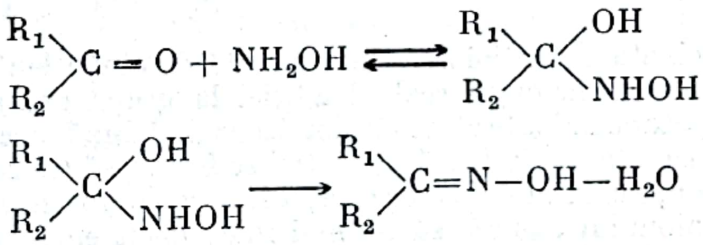
Deoarece creșterea concentrației ionilor H^+ (adăugarea de acizi) duce la micșorarea vitezei de formare a cianhidrinei, este evident că ionii H^+ nu participă la prima etapă, lentă a reacției. La această etapă participă ionii CN^-, deoarece la creșterea concentrației lor (adăugarea de baze deplasează echilibrul $H-C\equiv N \rightleftharpoons H^+ + CN^-$ spre dreapta) viteza de formare a cianhidrinei crește.

Prin urmare mecanismul reacției cianhidrină este următorul*)



Adiția la derivații carbonilici a compușilor organici ai zincului și magneziului, a bisulfitului de sodiu etc. decurge foarte probabil în același mod ca și adiția acidului cianhidric.

Așa-numitele reacții de substituție a compușilor carbonilici (cu hidroxilamina, hidrazina, semicarbazida etc.) decurg fără îndoială prin intermediul stadiului de adiție



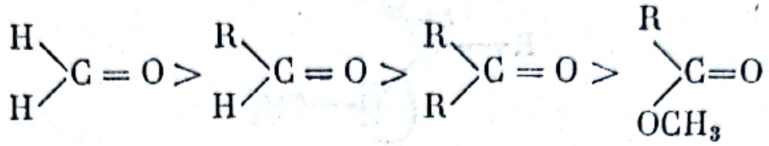
Formarea produșilor de adiție a fost dovedită de Hantsch, care a izolat produsul de adiție a hidroxilaminei la cloral [49].

INFLUENȚA RADICALILOR LEGAȚI DE GRUPA CARBONIL ASUPRA REACTIVITĂȚII ACESTEIA

Reactivitatea grupei carbonil depinde foarte mult de natura radicalilor legați de aceasta. Se știe că din toți compușii carbonilici cele mai reactive sînt aldehidele, iar dintre acestea, formaldehida. Grupa carbonil din cetone este mai puțin reactivă. În ceea ce privește grupa carbonil din esteri, proprietățile ei nu se aseamănă cu ale grupei carbonil din aldehide și cetone. Capacitatea de a adiționa reactanți nucleofili este, în acest caz, atît de redusă, încît

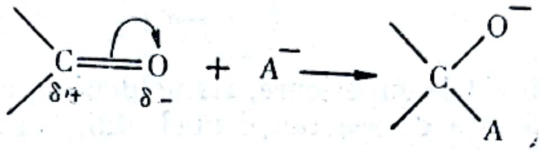
*) Reacția este reversibilă. Pentru o serie de cianhidrine s-au determinat constantele de echilibru.

numai cei mai energici dintre aceștia (de exemplu compușii organici ai zincului și magneziului) se pot adiționa la esteri



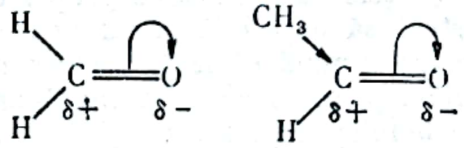
Motivul scăderii reactivității grupei carbonil în ordinea aldehide, cetone și esteri*), în comparație cu formaldehida, se poate explica în modul următor :

Prima etapă, lentă a reacțiilor de adiție la grupa carbonil constă în atacul reactantului nucleofil asupra atomului de carbon carbonilic

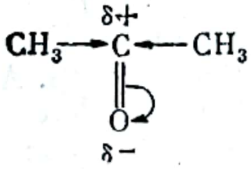


Din această cauză reactivitatea grupei carbonil trebuie să depindă foarte mult de mărimea sarcinii pozitive la atomul de carbon carbonilic. Cu cît această sarcină pozitivă este mai mare, cu atît reactantul nucleofil A^- se adiționează mai ușor.

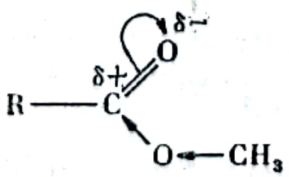
Cum grupele alchil au un efect inductiv pozitiv (v. p. 69), în aldehide începînd cu acetaldehida, sarcina pozitivă la carbonul carbonilic trebuie să fie mai mică, în comparație cu formaldehida



În cetone grupa carbonil este legată de două grupe alchil, al căror efect inductiv pozitiv micșorează și mai mult decît în aldehide sarcina pozitivă la carbonul carbonilic

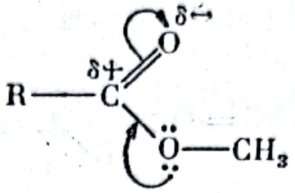


În sfîrșit, în esteri sarcina pozitivă a carbonului grupei carbonil este și mai mică, deoarece ea se anihilează nu numai datorită deplasării electronilor σ ai legăturii $O—CH_3$

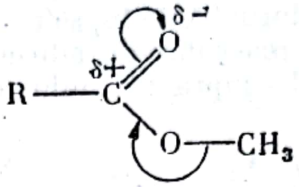


*) Comparația activității electrofile a derivaților acizilor organici este dată la p. 358.

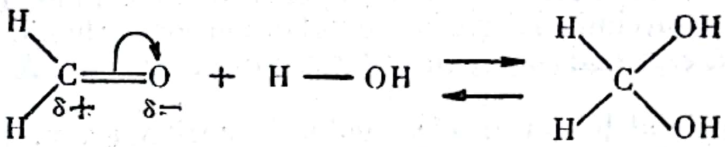
ci și datorită deplasării electronilor *p* ai oxigenului



Efectul global poate fi reprezentat în modul următor

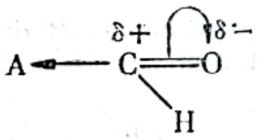


Spre deosebire de aldehidele superioare, formaldehida, a cărei grupă carbonil este cea mai reactivă față de reactanții nucleofili, adiționează un reactant nucleofil chiar atît de slab ca apa

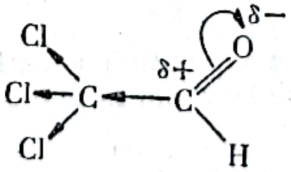


Studiul spectrelor Raman al soluțiilor apoase de formaldehidă arată că aceste soluții conțin un număr mic de molecule nehidratate CH_2O, deoarece spectrele nu conțin frecvențele caracteristice grupei carbonil. Forma hidratată a formaldehidei este însă nestabilă și nu poate fi izolată din soluție.

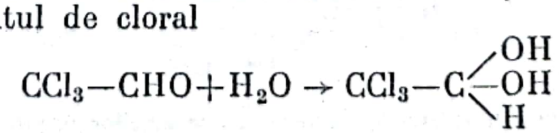
Este natural să se presupună că la înlocuirea unui atom de hidrogen din molecula formaldehidei printr-o grupă atrăgătoare de electroni, sarcina pozitivă a carbonului carbonilic se va mări



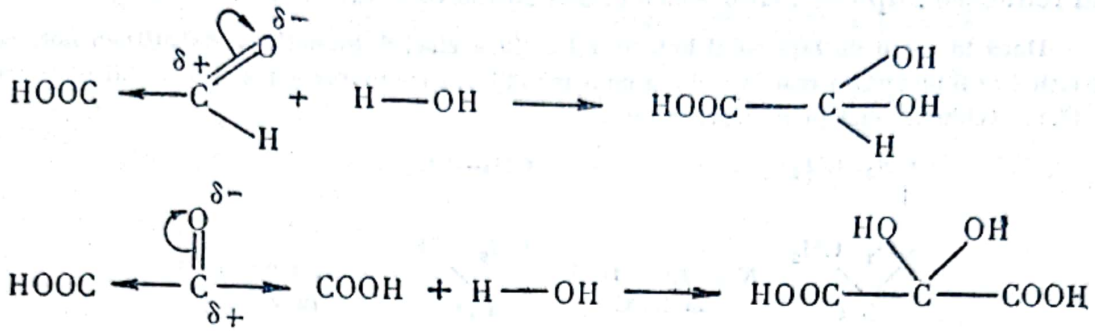
În aceste cazuri este de așteptat o reactivitate mărită față de apă și o stabilitate mai mare a hidraților obținuți. Asemenea particularități structurale există de exemplu în molecula de cloral



Grupa atrăgătoare de electroni CCl_3 mărește sarcina pozitivă a carbonului grupei carbonilice. Din această cauză cloralul adiționează ușor o moleculă de apă, dînd hidratul de cloral



Din motive analoge se formează hidrații stabili ai acizilor glioxilic și mezoxalic*)



În aceste cazuri, creșterea sarcinii pozitive la carbonul grupei carbonilice se realizează prin deplasarea electronilor σ de la atomul de carbon carbonilic către grupele carboxil.

Reactivitatea grupei C=O în diferiți compuși a fost supusă unor ample cercetări experimentale de P. I. Petrenko-Kritcenko [50], [51].

Rezultatele studiului cineticii reacției diferitelor cetone cu hidroxilamina, fenilhidrazina și bisulfitul de potasiu sînt date în tabela 4.2.

Tabela 4.2

Viteza de reacție a cetonelor cu hidroxilamina, fenilhidrazina și bisulfitul de potasiu

Cetona sau aldehida	Viteza în ore		
	NH_2OH	$C_6H_5NHNH_2$	$KHSO_3$
Acetona	82	—	—
Metiletilcetona	79,2	—	—
Metilpropilcetona	74,6	—	—
Metilhexilcetona	67,6	—	—
Dietilcetona	37,9	11	1,8
Etilpropilcetona	36,8	10	2
Dipropilcetona	31,4	7,5	0
Metilizopropilcetona	33	15	2,7
Etilizopropilcetona	28,9	—	—
Acetofenona	9,2	—	—
Benzaldehida	85	—	—
Aldehida izobutirică	76,7	—	—
Ciclopentanona	61,8	42,3	7
Ciclohexanona	92,0	39,7	35
Cicloheptanona	44,2	29,9	4,8
Metilciclopropilcetona	9,1	5,6	0

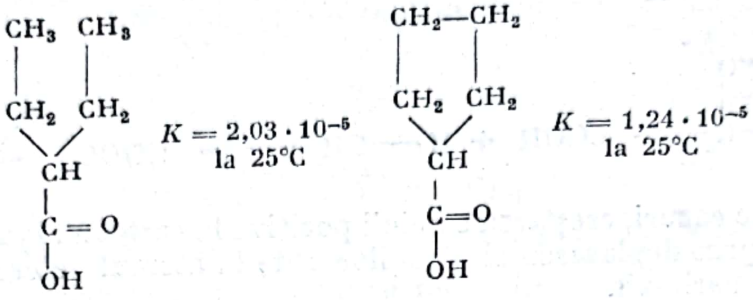
Din datele prezentate în tabelă se vede că cele mai reactive sînt metilcetonele. Înlocuirea grupei metil cu o altă grupă alchil micșorează reactivitatea. Aceasta se poate explica atît prin efectul inductiv mai puternic al radicalilor alchilici superiori, cît și prin creșterea împiedicărilor sterice. Probabil că în realitate

*) Reactivitatea mărită a grupei carbonil din acidul mezoxalic, care întrece reactivitatea grupei carbonil a aldehidelor arată că împiedicările sterice joacă un rol secundar în scăderea reactivității grupei carbonil la trecerea de la formaldehidă la aldehidele normale superioare și apoi la cetone și esteri (în limitele seriei alifatice).

Scanned with OKEN Scanner

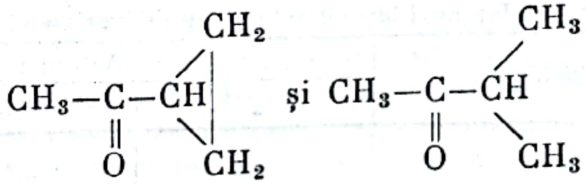
joacă rol ambii factori. Reactivitatea mai mare a cetonelor ciclice (compară de exemplu dietilcetona și ciclopentanona) se datorește, probabil, în primul rînd reducerii împiedicărilor sterice, din cauza unei anumite orientări a ciclului.

Dacă în cazul de față rolul hotărîtor l-ar juca efectul inductiv al substituenților, cetonele ciclice ar fi mai puțin reactive, după cum rezultă din compararea tăriei acidului dietilacetic cu tăria acidului ciclopentancarboxilic



Deoarece împiedicările sterice nu pot avea o influență prea mare asupra constantelor de disociere, este evident că efectul inductiv al grupei tetrametilen $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ este mai mare decît efectul inductiv a două grupe metil.

Este interesant că compușii cu ciclu de trei atomi sînt mult mai puțin reactivi decît compușii cu catenă deschisă

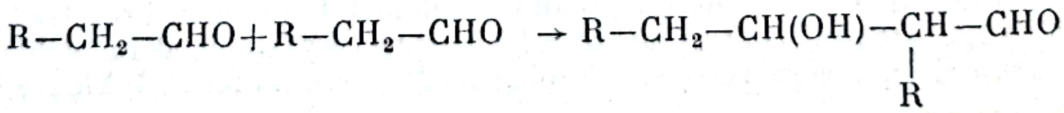


Ciclul de trei atomi, ale cărui proprietăți se aseamănă cu dubla legătură, are și aici aceeași influență dezactivantă asupra grupei carbonil, ca dubla legătură în metil-vinilcetonă. Mecanismul acestui fenomen nu este încă lămurit.

ADIȚIA REACTANȚILOR NUCLEOFILI ÎN PREZENȚA CATALIZATORILOR

Adiția catalitică a moleculelor, atît la compușii carbonilici, cît și la substanțe care conțin grupa nitril trebuie tratată separat de adiția necatalitică, de tipul reacției cianhidrină.

Un mecanism caracteristic de adiție catalitică la grupa carbonil este condensarea aldolică, avînd loc sub influența substanțelor cu caracter bazic



Rolul catalizatorului (de obicei NaOH sau KOH) constă în extragerea unui atom de hidrogen din poziția α a moleculei de aldehidă, sub formă de proton; anionul organic care se formează se adiționează la grupa carbonil

a celei de-a doua molecule de aldehidă, cu formarea unei noi legături carbon-carbon. Mecanismul reacției poate fi reprezentat prin următoarea schemă

$$R-CH_2-CHO + \bar{O}H \underset{\text{încet}}{\rightleftharpoons} R-\bar{C}H-CHO + H_2O \qquad I)$$

$$R-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + :\bar{C}H(R)-CHO \xrightarrow{\text{repede}} R-CH_2-\underset{H}{\overset{:\ddot{O}:^-}{C}}-\underset{R}{CH}-CHO \qquad II)$$

$$R-CH_2-\underset{H}{\overset{:\ddot{O}:^-}{C}}-\underset{R}{CH}-CHO + HOH \rightleftarrows R-CH_2-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{R}{CH}-CHO + \bar{O}H \qquad III)$$

Din cele două etape I și II, etapa I este mai lentă, deoarece cercetările cinetice au dovedit [52] că condensarea aldolică este o reacție de ordinul I în raport cu aldehida.

În funcție de structura compusului carbonilic, raportul între viteza etapei lente I și a etapei rapide II poate fi diferit. Astfel, în cazul acetaldehidei, viteza etapei a II-a este atît de mare, încît etapa I este practic ireversibilă. Aceasta a fost dovedit experiemental, la efectuarea condensării aldolice în oxid de deuteriu. Dacă etapa I ar fi reversibilă, deuteriul ar trebui să se lege de atomul de carbon din poziția α

$$:\bar{C}H_2-CHO + D_2O \rightleftarrows CH_2D-CHO + \bar{O}D \rightleftarrows :\bar{C}HD-CHO + HOD \text{ etc.}$$

În realitate însă nu se produce un asemenea schimb de deuteriu [53]. Prin aceasta se confirmă că etapa a II-a urmează imediat după etapa I, făcînd-o practic ireversibilă. Spre deosebire de acetaldehidă, condensarea aldolică a acetonei, efectuată în mediu de oxid de deuteriu, duce la diaceton-alcool care conține deuteriu [54], deci în cazul condensării aldolice a acetonei, diferența între vitezele etapelor I și II este mai mică decît în cazul acetaldehidei.

Produșii condensării aldolice se deshidratează ușor, dînd compuși carbonilici α, β-nesaturați.

Condensarea aldolică este fără îndoială prima etapă a numeroaselor condensări binecunoscute ale compușilor carbonilici. Din acestea fac parte condensarea aldehidelor cu aldehidele sau cetonele în prezența bazelor [55], condensarea aldehidelor sau a cetonelor cu esterii malonic, acetilacetic, cianacetic, sau cu nitroderivații, în prezența bazelor organice [56] cît și reacția Perkin, care constă în condensarea aldehidelor cu anhidridele acizilor, în prezența sării unui acid carboxilic [57].

Toate aceste reacții pot fi reprezentate printr-o schemă comună

$$R-CHO + CH_2R'R'' \rightarrow R-CH=CR'R'' + H_2O$$

(R' și R'' sînt grupe atrăgătoare de electroni).

O reacție asemănătoare cu cele de mai sus este condensarea de esteri după Claisen [58]

$$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OAlk + CHR'R''COX \rightarrow R-CO-CR'R''-COX + HOAlk$$

(COX=COOAlk și COAlk)

Din punct de vedere teoretic este foarte importantă problema rolului catalizatorului în condensările de acest tip.

Catalizatorii cu caracter bazic pot acționa atît asupra componentei aldehidice, cît și asupra componentei ce conține o grupă metilen activă. Primul punct de vedere a fost susținut de o serie de chimiști care au descoperit reacțiile de condensare (Knoevenagel, Claisen). Astfel, Knoevenagel [59] considera că la condensarea aldehidelor cu esterii malonic, acetilacetic, cianacetic se produce la început adiția bazei organice la grupa aldehidică. Acest punct de vedere se sprijinea pe izolarea unor compuși de tipul: $RCH(OH)NHR'$, $RCH(NHR')_2$ și $RCH(NR'R'')_2$.

Se presupunea că asemenea substanțe reacționează ușor cu compușii ce conțin o grupă metilen activă, de exemplu

$$R-CH(OH)NHR' + \overset{\overset{COOC_2H_5}{|}}{CH_2}\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{} \rightarrow R-CH(OH)-\overset{\overset{COOC_2H_5}{|}}{CH}\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{} + R'NH_2$$

$$R-CH(OH)-CH(COOC_2H_5)_2 \rightarrow R-CH=C(COOC_2H_5)_2 + H_2O$$

În această ipoteză era însă neclar de ce bazele terțiare catalizează asemenea condensări. De altfel, faptul că s-au putut izola produșii de adiție a aminelor la aldehide nu constituie o dovadă că ei joacă rolul de produși intermediari în reacția cercetată.

Conform concepțiilor moderne [60] rolul catalizatorului bazic constă în extragerea atomului de hidrogen din poziția α a moleculei ce conține o grupă metilen activă. Anionul organic ce se formează se adiționează la compusul carbonilic, dînd anionul aldolului. Acesta din urmă, adiționînd un proton dă aldolul, care suferă ușor o deshidratare ireversibilă

$$B + CH_2R'R'' \rightleftarrows BH^+ + :\bar{C}HR'R''$$

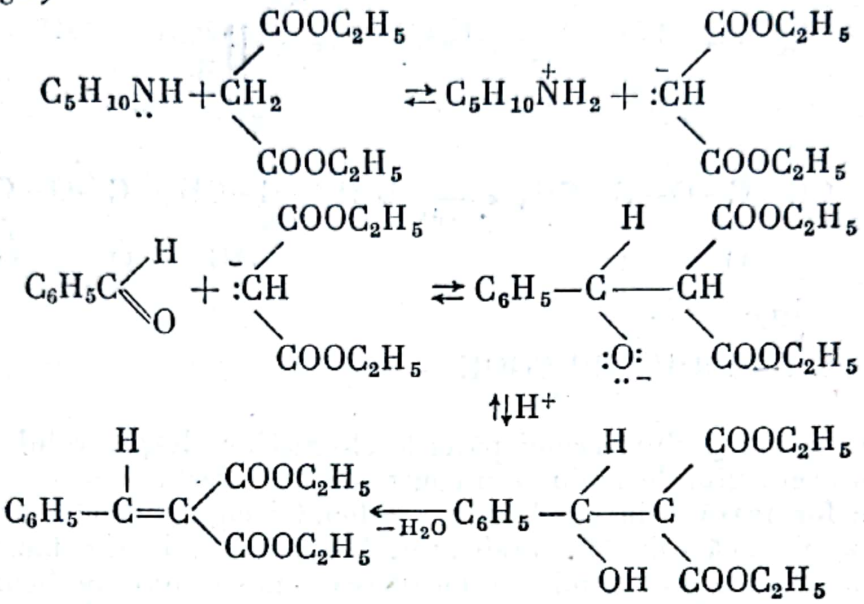
$$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}\underset{\underset{H}{|}}{} + :\bar{C}HR'R'' \rightleftarrows R-\overset{\overset{\bar{O}:}{|}}{C}\underset{\underset{H}{|}}{}-CHR'R'' \xrightleftharpoons{H^+}$$

$$\rightleftarrows R-\overset{\overset{OH}{|}}{C}\underset{\underset{H}{|}}{}-CHR'R'' \rightarrow R-CH=CR'R''+H_2O$$

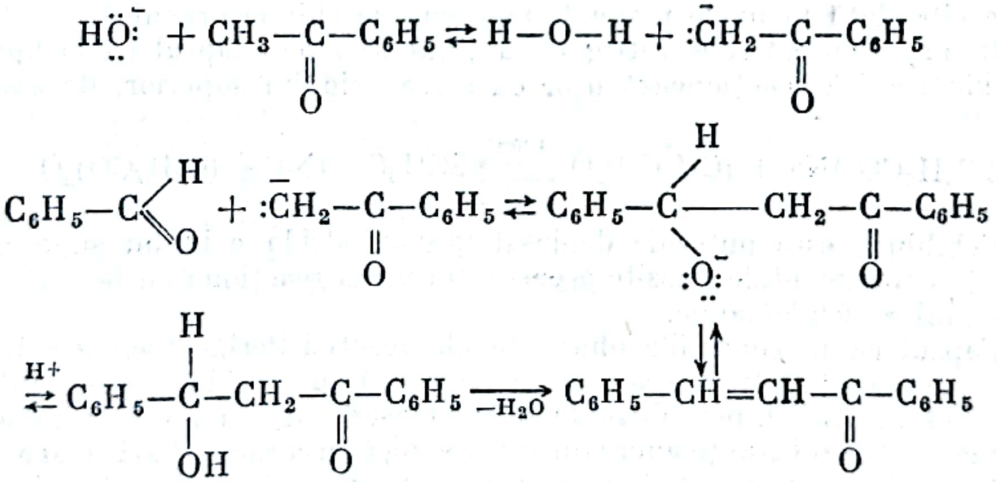
(B-bază: $OAlk^-$, OH^-, CH_3COO^-, $R_3N:$ etc.).

În conformitate cu aceste concepții generale asupra rolului catalizatorului bazic, mecanismele diferitelor reacții catalitice de adiție la grupa carbonil trebuie să fie următoarele:

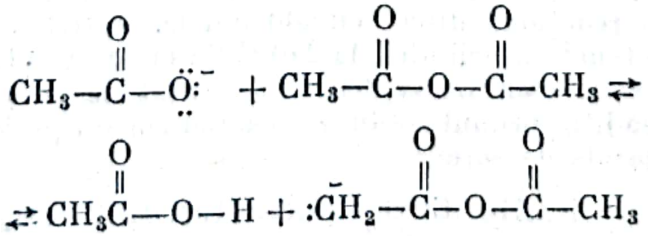
Reacția benzaldehidei cu esterul malonic în prezența piperidinei (reacția Knoevenagel)

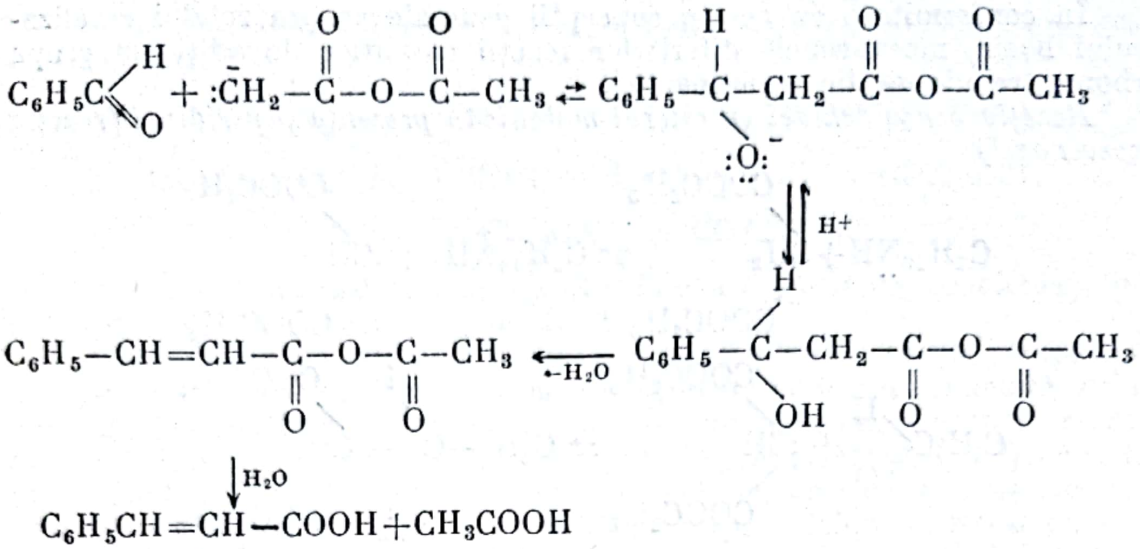


Reacția benzaldehidei cu acetofenona în prezența hidroxidului de sodiu (reacția Claisen)



Reacția benzaldehidei cu anhidrida acetică în prezența acetatului de sodiu (reacția Perkin)





$$C_6H_5CH=CH-COOH + CH_3COOH$$

Timp de mai multe decenii părerile chimiștilor despre rolul anhidridei acetice și al acetatului de sodiu erau contradictorii. Perkin considera că acizii cinamici se formează prin condensarea aldehidei cu anhidrida acidului, iar sarea de sodiu joacă rolul de catalizator. Dimpotrivă, Fittig, bazîndu-se pe formarea acidului α-etilcinamic la încălzirea amestecului de benzaldehidă, anhidridă acetică și butirat de sodiu la 100°C considera că benzaldehida se condensează cu sarea acidului și că anhidrida joacă rolul de catalizator. Multă vreme punctul de vedere al lui Fittig a fost foarte răspîndit; și astăzi el se expune cîteodată în unele manuale moderne de chimie organică.

În experiențele sale Fittig nu a ținut seama de faptul că la încălzire anhidrida acetică reacționează ușor cu sarea acidului superior, de exemplu

$$2C_3H_7COONa + (CH_3CO)_2O \xrightleftharpoons{100°C} 2CH_3COONa + (C_3H_7CO)_2O$$

Echilibrul este puternic deplasat spre anhidrida acidului superior; în condițiile experimentale folosite aceasta din urmă reacționa cu benzaldehida, dînd acidul α-alchilcinamic.

Faptul că în condițiile obișnuite ale reacției Perkin tocmai anhidrida și nu sarea acidului este aceea care reacționează cu aldehida se poate dovedi și în alt mod. Astfel, benzaldehida se condensează ușor cu anhidrida acetică în prezența unor substanțe anorganice și organice cu caracter bazic (carbonatul de potasiu, trietilamina etc.), dar nu se condensează cu acetatul de sodiu în prezența acelorași catalizatori sau a agenților de deshidratare.

Aceasta nu înseamnă însă că în condiții mai energice sărurile acizilor grași nu ar putea reacționa direct cu aldehidele. Astfel, de exemplu chiar la simpla urcare a temperaturii pînă la 240°C (în loc de 180°C) se poate obține acid *o*-clorcinamic din *o*-clorbenzaldehidă și acetat de potasiu.

În aceste condiții, primul stadiu al reacției constă probabil în interacțiunea a două molecule de sare

$$CH_3-COO^- + CH_3-COO^- \rightarrow CH_3-COOH + {}^-CH_2-COO^-$$

Anionul format $^{-}CH_2\text{-}COO^{-}$ reacționează apoi cu aldehida. Acetatul de plumb, ai cărui atomi de hidrogen din poziția α sînt mult mai reactivi (v. p. 145) se poate condensa cu benzaldehida în condiții obișnuite, dînd acid cinamic cu randament bun [61]

$$2C_6H_5—CHO + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow (C_6H_5—CH=CH—COO)_2Pb + 2H_2O$$

Condensarea de esteri (*condensarea Claisen*) [62]

$$C_2H_5—\ddot{O}:^{-} + CH_3—COOC_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_5OH + :\bar{C}H_2—COOC_2H_5$$

$$CH_3—C(=O)(OC_2H_5) + :\bar{C}H_2—COOC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3—C(:\ddot{O}:^{-})(OC_2H_5)—CH_2—COOC_2H_5$$

$$CH_3—C(:\ddot{O}:^{-})(OC_2H_5)—CH_2—COOC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3—C(=O)—CH_2—COOC_2H_5 + {}^{-}OC_2H_5$$

$$+ {}^{-}OC_2H_5 \text{ etc.}$$

Cu toate că mecanismele reacțiilor de adiție catalitică la grupa carbonil, menționate mai sus sînt foarte probabile, trebuie ținut seama de caracterul lor ipotetic. Nu există dovezi experimentale riguroase că extragerea protonului din componenta metilenică este singura (și cea mai importantă) funcție a catalizatorului. Este posibil ca rolul mai important al catalizatorului să constea în activarea grupei carbonil a aldehidelor sau esterilor. În lumina acestei ipoteze, schema generală după care ar avea loc aceste condensări ar trebui să fie

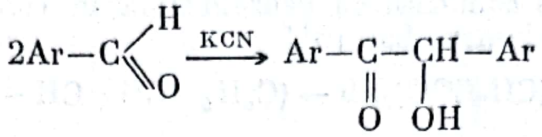
$$R—C(H)(=O) + B \rightleftarrows R—C(H)(:\ddot{O}:^{-})—B \xrightleftharpoons{CH_2R'R''} R—C(H)(:\ddot{O}:^{-})—CR'R'' + BH$$

$$R—C(H)(:\ddot{O}:^{-})—CR'R'' \xrightleftharpoons{H^+} R—C(H)(OH)—CHR'R''$$

$$R—C(H)(OH)—CHR'R'' \xrightarrow{-H_2O} R—CH=C(R')(R'')$$

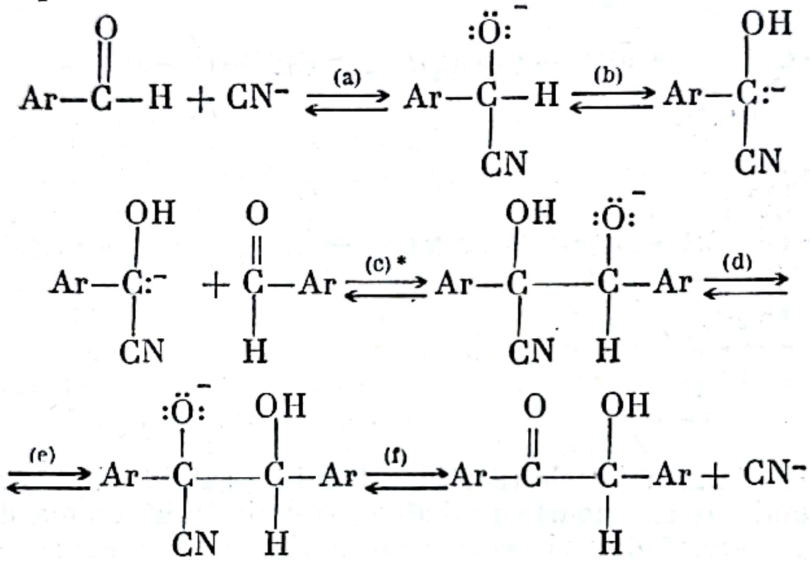
În unele cazuri rolul catalizatorului bazic ca activator al grupei carbonil este neîndoielnic. Aceasta are loc, de exemplu în cazul condensării benzoinice.

Condensarea benzoinică [63] constă în condensarea a două molecule de aldehidă aromatică sub acțiunea cianurii de potasiu sau a cianurii de sodiu



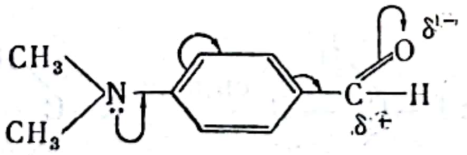
Viteza de reacție se exprimă prin ecuația $v = k[\mathrm{ArCHO}]^2[\mathrm{CN}^-]$. Reacția este reversibilă, ea nu se accelerează la adăugarea HCN sau a alcaliilor și nu se produce de loc, dacă în poziția orto sau para a nucleului aromatic al aldehidei există substituenți de ordinul I sau II cu putere de orientare mare.

Toate aceste particularități ale condensării benzoinice se pot explica dacă se presupune următorul mecanism



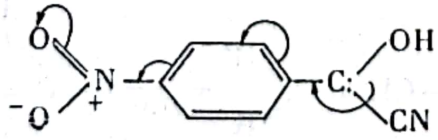
*) Existența unor substituenți cu putere de orientare mare, atît de ordinul I, cît și de ordinul II în pozițiile orto-para ale aldehidei aromatice trebuie să împiedice decurgerea stadiului (c).

În cazul unui substituent puternic de ordinul I, de exemplu :



grupa aldehidică se va dezactiva față de reactanții nucleofili, din cauza micșorării sarcinii pozitive la carbonul carbonilic.

Pe de altă parte, în cazul unui substituent puternic de ordinul II, de exemplu

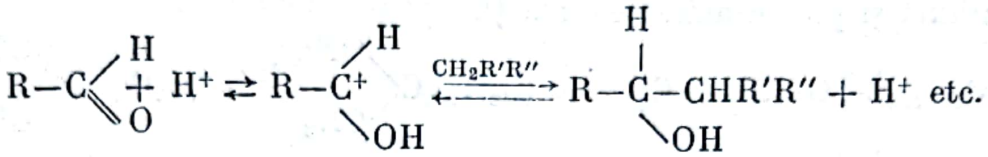


anionul ce se formează la adiția CN^- la aldehidă poate avea proprietăți nucleofile slabe, din cauza atragerii perechii de electroni de către grupa nitro. Un asemenea anion poate să nu fie capabil să se adiționeze la grupa carbonil a celei de-a doua moleculă de aldehidă.

În ambele aceste cazuri extreme condensarea benzoinică nu se va produce.

Deoarece condensarea benzoinică este o reacție de ordinul III, etapa cea mai lentă, determinată de viteză trebuie să fie etapa (*c*) sau (*d*). Este mai probabil, că etapa (*c*), în care se formează o nouă legătură carbon—carbon este determinată de viteză.

Se știe că condensarea aldolică se poate produce și sub influența catalitică a acizilor. Este evident că în acest caz rolul catalizatorului constă în activarea grupei carbonil a aldehidei

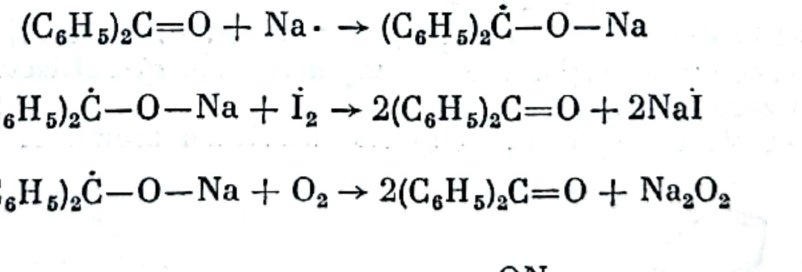


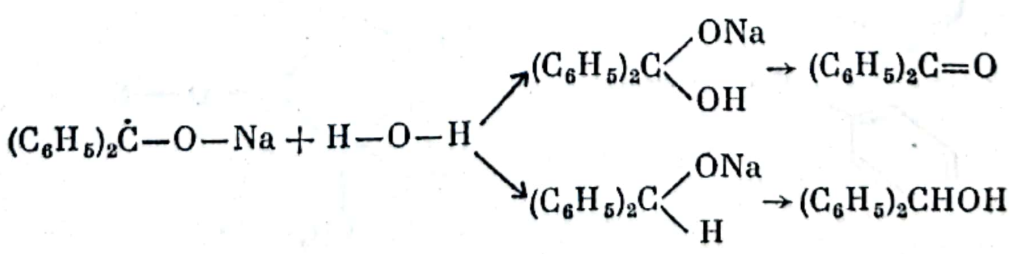
Carbocationul format prin adiția protonului la aldehidă reacționează cu componenta a doua. Se produce o reacție obișnuită de substituție electrofilă la atomul de carbon saturat (care este legat de atomi de hidrogen mobili în poziția α), cu formarea unei noi legături carbon—carbon; totodată se elimină un proton care poate continua reacția înlănțuită.

ADIȚIA RADICALICĂ LA GRUPA CARBONIL

În anul 1891 s-a constatat [64] că la dizolvarea sodiului metalic în soluții de cetone aromatice în eter uscat, în absența aerului, se formează substanțe de culoare albastră închisă.

Schlenk și Weickel [65] au ajuns la concluzia că aceste substanțe, denumite cetili, conțin carbon trivalent, deoarece la fel ca trifenilmetilul ele reacționează repede cu iodul și oxigenul, regenerînd cetona inițială și nu un dimer. La descompunere cu apă ele dau un amestec de cetonă inițială și de alcool corespunzător





și nu pinaconă, care ar trebui să se formeze în cazul cînd cetilii ar fi derivații carbonului tetravalent

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C-ONa\\ |\\ (C_6H_5)_2C-ONa\end{matrix} + 2H_2O \rightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_2C-OH\\ |\\ (C_6H_5)_2C-OH\end{matrix}$$

Faptul că metalcetilii au structură de radicali liberi și nu de pinaconă se confirmă și prin următoarele reacții

$$(C_6H_5)_2\dot{C}-O-Na + CH_3\,I \rightarrow (C_6H_5)_2C\begin{matrix}ONa\\ CH_3\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2C\begin{matrix}OH\\ CH_3\end{matrix}$$

$$(C_6H_5)_2\dot{C}-O-Na + (C_6H_5)_3C-Cl \rightarrow (C_6H_5)_2C=O + (C_6H_5)_3\dot{C} + NaCl$$

După cum trifenilmetilul reacționează cu sodiul metalic, metalcetilii reacționează și ei, încet, cu excesul de sodiu, dînd derivați disodați violeți

$$(C_6H_5)_2\dot{C}-O-Na + Na\cdot \rightarrow (C_6H_5)_2C\begin{matrix}-O\\ |\\ Na\end{matrix}\quad\begin{matrix}O\\ |\\ Na\end{matrix}$$

Aceștia din urmă se formează și la tratarea alcoolilor respectivi în amoniac lichid cu amidură de sodiu

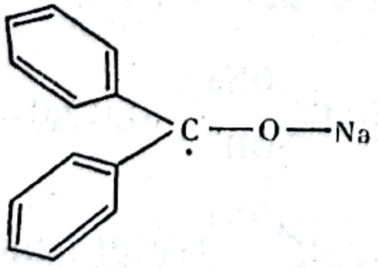
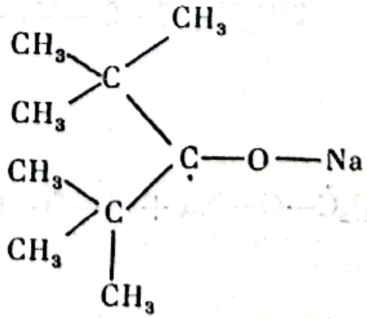
$$(C_6H_5)_2CH-OH + 2NaNH_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2C\begin{matrix}-O\\ |\\ Na\end{matrix}\quad\begin{matrix}O\\ |\\ Na\end{matrix} + 2NH_3$$

Soluțiile metalcetililor în dioxan sînt paramagnetice. Aceasta este o dovadă fizică neîndoielnică a caracterului lor radicalic. În același timp, măsurătorile magnetice au arătat că cetilii aromatici sînt în echilibru reversibil cu pinacolații diamagnetici

$$\begin{matrix}Ar_2C-O-Na\\ |\\ Ar_2C-O-Na\end{matrix} \rightleftarrows 2Ar_2\dot{C}-O-Na$$

Cetilii din seria alifatică, obținuți de A. E. Favorski și I. N. Nazarov [66] din cetone diterțiare, de exemplu din di-*terț.*-butilcetonă, suferă rapid o dimerizare totală.

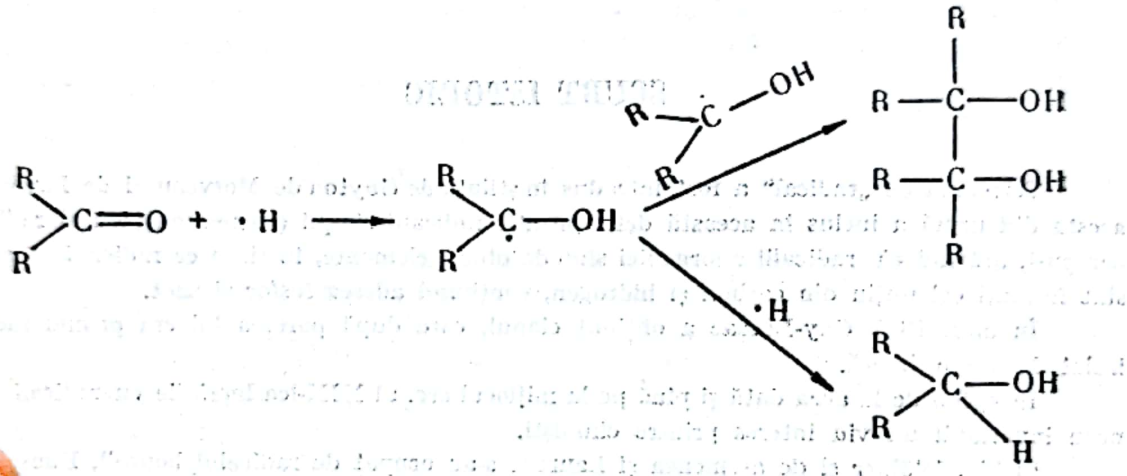
Această deosebire în comportarea cetililor aromatici și alifatici

(A)  și  (B)

este foarte explicabilă, deoarece primii (A) au structură asemănătoare cu a radicalilor liberi din seria trifenilmetilului, iar ceilalți (B) amintesc de fapt cei mai simpli radicali alchil, fiindcă la atomul de carbon este localizat un electron (v. cap. V).

În multe cazuri reducerea electrolitică a compușilor carbonilici este probabil, de asemenea un proces de adiție homolitică la grupa carbonil.

La reducerea electrolitică a cetonelor se formează pinacone; în condiții analoge aldehidele dau glicoli. Acești produși se formează, probabil, prin dimerizarea radicalilor neutri ce apar intermediar



CAPITOLUL V

RADICALI LIBERI

SCURT ISTORIC

Termenul de „radical" a fost introdus în ştiinţă de Guyton de Morveau şi de Lavoisier; acesta din urmă a inclus în această definiţie atît radicalii simpli (elementele), cît şi radicalii compuşi, arătînd că radicalii anorganici sînt de obicei elemente, în timp ce radicalii organici sînt formaţi cel puţin din carbon şi hidrogen, conţinînd adesea fosfor şi azot.

În anul 1815 Gay-Lussac a obţinut cianul, care după părerea lui era primul radical izolat în stare liberă.

Începînd de la acea dată şi pînă pe la mijlocul sec. al XIX-lea lucrările cu radicali stîrneau invariabil un viu interes printre chimişti.

Liebig, Wöhler şi de asemenea şi Laurent s-au ocupat de radicalul benzoil, Bunsen de radicalul cacodil, Frankland de metil, iar Kolbe de etil.

Cum majoritatea chimiştilor din acea vreme nu admiteau legea lui Avogadro, ei nu puteau hotărî dacă au de-a face cu radicali, de exemplu cu metil, etil, benzoil, sau cu etan, butan şi dibenzil.

Recunoaşterea treptată a legii lui Avogadro şi determinarea greutăţilor moleculare ale presupuşilor radicali au arătat foarte repede că în realitate nu a fost obţinut nici un radical liber, deoarece greutatea moleculară a tuturor acestor presupuşi radicali era dublă.

Între anii 1860—1890 tetravalenţa carbonului (care excludea posibilitatea existenţei radicalilor liberi) fusese admisă unanim.

În consecinţă, un principiu important al teoriei structurii chimice şi anume tetravalenţa carbonului a apărut şi s-a afirmat în mare măsură datorită numeroaselor încercări nereuşite de a obţine radicali liberi, adică grupe de atomi, conţinînd carbon cu valenţă mai mică decît patru.

Este natural că comunicarea lui Gomberg [1] în anul 1900 despre obţinerea radicalului liber trifenilmetil a fost întîmpinată de chimişti cu neîncredere.

Cu toate acestea, experienţele foarte exacte ale lui Gomberg şi lucrările unui număr de alţi cercetători printre care A. E. Cicibabin, V. V. Markovnikov, Kermann, Flürscheim, Schmidlin au arătat că fără îndoială s-a obţinut primul radical liber.

Descoperirea lui Gomberg a dat naştere chimiei radicalilor liberi, care s-a dezvoltat foarte repede. În afară de trifenilmetil, s-au obţinut numeroşi radicali liberi din seria trifenilmetanului şi s-au studiat proprietăţile lor; s-au sintetizat şi biradicali.

S-a studiat o clasă de metalcetili aromatici, care s-au dovedit a fi radicali liberi. A. E. Favorski şi I. N. Nazarov au obţinut şi au studiat metalcetilii alifatici.

Scanned with OKEN Scanner

S-a constatat că însuşirea de a forma radicali liberi nu este numai o proprietate a carbonului. S-au descoperit radicalii azotului bivalent, radicalii azotului mono- şi tetravalent, radicalii oxigenului monovalent.

Dacă se iau anumite precauţii, toţi aceşti radicali pot exista un timp oricît de îndelungat.

Problema asupra posibilităţii principale de existenţă a radicalilor simpli de tipul metilului şi etilului a rămas deschisă încă aproape 30 de ani de la descoperirea de către Gomberg a trifenilmetilului, pînă cînd în 1929 Paneth a obţinut radicalii liberi metil şi etil prin descompunerea termică a tetrametil- şi a tetraetilplumbului.

Pe cînd studiul radicalilor liberi de tipul triarilmetililor a prezentat în primele trei decenii ale secolului nostru un interes pur teoretic, cercetarea radicalilor liberi cu viaţă scurtă a lămurit, în mod neaşteptat, natura unor procese chimice, care au o mare importanţă practică (polimerizarea, pirogenarea, autoxidarea etc.).

RADICALII TRIARILMETIL

În reacţia trifenilbrommetanului cu un metal, de exemplu cu argintul, ar fi de aşteptat să se formeze hexafeniletan

$$2(C_6H_5)_3CBr + 2Ag \longrightarrow (C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3 + 2AgBr$$

S-ar părea că acesta ar trebui să fie un compus stabil, cu reactivitatea redusă.

Gomberg a reuşit să-l obţină numai în absenţa totală a aerului. Hexafeniletanul este o substanţă cristalină incoloră. La dizolvarea în eter, el dă însă soluţii galbene. Soluţiile hexafeniletanului reacţionează instantaneu cu oxigenul din aer, cu iodul, cu oxidul de azot şi cu alţi reactanţi, dînd derivaţi de trifenilmetil.

Toate aceste proprietăţi, absolut neaşteptate pentru hidrocarburi au dus la ipoteza că hexafeniletanul se disociază în soluţie în radicali liberi trifenilmetil

$$(C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2(C_6H_5)_3C\cdot$$

Aceştia reacţionează cu O_2, I_2, NO etc.

$$2(C_6H_5)_3C\cdot + O_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3C{-}O{-}O{-}C(C_6H_5)_3$$

$$2(C_6H_5)_3C\cdot + I_2 \longrightarrow 2(C_6H_5)_3C{-}I$$

$$(C_6H_5)_3C\cdot + NO \longrightarrow (C_6H_5)_3C{-}NO$$

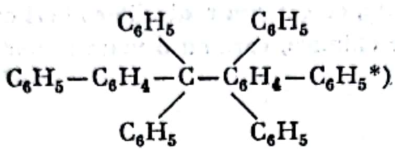
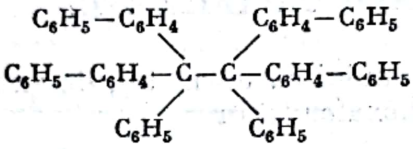
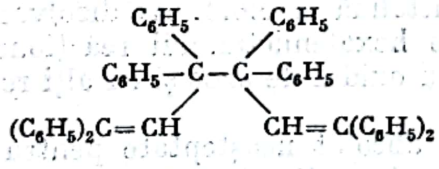
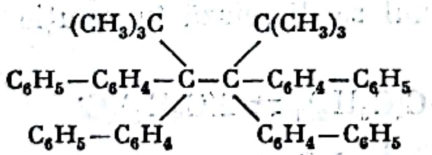
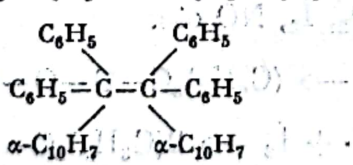
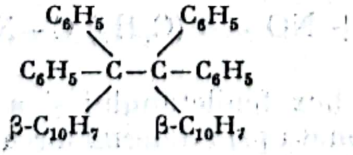
Ipoteza asupra disocierii hexafeniletanului şi a altor hexaariletani în radicali triarilmetil a fost confirmată prin determinarea greutăţilor moleculare, pe baza cărora s-a calculat gradul de disociere.

Determinarea greutăţilor moleculare aparente ale hexaariletanilor prin metoda crioscopică nu este prea precisă (ea dă erori pînă la 10%); cu toate acestea, ea este foarte utilă pentru compararea calitativă a gradelor de disociere ale acestor compuşi.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 5.1

Disocierea compușilor de tipul R_3C-CR_3

Compusul R_3C-CR_3	Gradul de disociere în benzen (%) la 5° (soluție 2–3%)
$(CH_3)_3C-C(CH_3)_3$	0
$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$	2–3
	15
	79
$(C_6H_5-C_6H_4)_3C-C(C_6H_4-C_6H_5)_3$	100
$(C_6H_5)_3C-(C_6H_5)_2C-C(C_6H_5)_2-C(C_6H_5)_3$	100
$(O_2N-C_6H_4)_3C-C(C_6H_4-NO_2)_3$	100
	80
	74
	60
	33
$(\beta\text{-}C_{10}H_7)_3C-C(\beta\text{-}C_{10}H_7)_3$	24

*) În toți compușii menționați substituenții se găsesc în poziția para.

După cum se vede din tabela 5.1, gradul de disociere al hidrocarburilor $R_3C—CR_3$ în radicali R_3C. creşte cu numărul nucleelor aromatice.

Gradul de disociere al hexafeniletanului incolor în trifenilmetil galben poate fi determinat şi prin metoda colorimetrică.

În tabela 5.2 se dau constantele de disociere şi căldurile de disociere ale hexafeniletanului în diferiţi dizolvanţi.

Cu toate că constantele de disociere se deosebesc destul de mult între ele, căldura de disociere a hexafeniletanului are, probabil, în toţi dizolvanţii o valoare constantă de 11,3 ± 1 kcal/mol.

Metoda cea mai sigură pentru determinarea gradului de disociere al hexaariletanilor este măsurarea susceptibilităţii magnetice a soluţiilor lor.

Tabela 5.2

Constantele şi căldurile de disociere a hexafeniletanului în diferiţi dizolvanţi

Dizolvant	Constanta de disociere $K \cdot 10^4$ la 20^0	Căldura de disociere kcal
Nitrilul acidului propionic	1,2	11,1
Benzoat de etil	1,67	12,0
Acetofenonă	1,70	11,50
Dioxan	2,5	11,6
Brombenzen	3,7	11,5
Dibrometilenă	3,9	11,4
Benzen	4,1	11,3
Cloroform	6,9	10,5
Sulfură de carbon	19,2	11,0

Pe lîngă faptul că această metodă este singura care permite să se facă deosebire între disocierea în radicali şi disocierea în ioni*), ea permite şi determinarea gradului de disociere al substanţelor puternic colorate.

Gradele de disociere ale hexafeniletanului în soluţie benzenică decimolară sînt date în tabela 5.3.

Tabela 5.3

Gradele, constantele şi căldurile de disociere ale hexafeniletanului în soluţie benzenică decimolară, obţinute prin măsurarea susceptibilităţii magnetice

Temp. °C	100α**)	Constanta de disociere	Căldura de disociere
23	2,4	$1,5 \cdot 10^{-4}$	11,6 ± 1,7 kcal
75	8,9	$5,3 \cdot 10^{-4}$	

Gradele de disociere ale hexaariletanilor substituiţi în poziţia para, determinate prin această metodă sînt date în tabela 5.4.

Pentru obţinerea preparativă a radicalilor triarilmetil, cele mai comode sînt metoda lui Gomberg şi metoda lui Arbuzov.

*) Radicalii liberi sînt întotdeauna paramagnetici.

**) α — gradul de disociere.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 5.4

Disocierea compușilor de tipul $(p\text{-}RC_6H_4)_3C-C(C_6H_4R\text{-}p)_3$ în soluție benzenică decimolară la 29°C

Grupa R	C_2H_5	$p\text{-}C_3H_7-$	$(CH_3)_2CH-$	$(CH_3)_3C-$	$CH_3(C_2H_5)CH-$	$CH_2(CH_2CH_2)_2CH-$
$100\cdot\alpha$	17	21	26	27	33	22

După prima metodă, soluția de triarilclormetan într-un dizolvant organic (eter, benzen, benzină, sulfură de carbon, acetat de etil) se tratează cu un metal (cel mai des zinc, cupru sau mercur)

$$nAr_3CCl + Me \longrightarrow nAr_3C\cdot + MeCl_n$$

Metoda lui Arbuzov (3) constă în reducerea triarilbrommetanului cu dietilfosfit de sodiu

$$Ar_3C-Br + Na-P(=O)(OC_2H_5)(OC_2H_5) \longrightarrow Ar_3C\cdot + NaBr + PO(OC_2H_5)_2$$

Radicalii liberi triarilmetil se pot obține și prin reducerea triarilclormetanilor sau a triarilcarbinolilor în mediu puternic acid cu ajutorul diclorurii de vanadiu, al triclorurii de titan și al diclorurii de crom [4].

CAUZELE FORMĂRII ȘI STABILITĂȚII RADICALILOR LIBERI TRIARILMETIL

Concepțiile teoretice clasice ale chimiei organice nu s-au putut utiliza pentru explicarea formării și existenței radicalilor liberi de tipul trifenilmetilului. Existența și proprietățile acestora din urmă nu s-au putut explica nici cu ajutorul concepțiilor electronice clasice.

Lămurirea acestor probleme a devenit posibilă numai după ce s-au luat în considerație proprietățile mecanic-cuantice ale electronilor.

După cum se știe, pentru ruperea homolitică a legăturii carbon—carbon este necesar un consum mare de energie. Astfel, pentru ruperea moleculei de etan în doi radicali metil este necesar un consum de energie de 82,6 kcal/mol

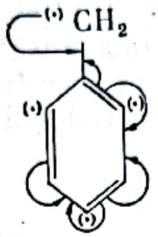
$$CH_3 : CH_3 \longrightarrow 2CH_3\cdot$$

Energia necesară unei asemenea ruperi a legăturii carbon—carbon devine însă mai mică dacă de atomii de carbon (a căror legătură se rupe) sînt legați radicali aromatici. Astfel, pentru ruperea legăturii C—C în difeniletanul simetric nu mai sînt necesare decît 68 kcal/mol

$$C_6H_5-CH_2 : CH_2-C_6H_5 \longrightarrow 2C_6H_5-CH_2\cdot$$

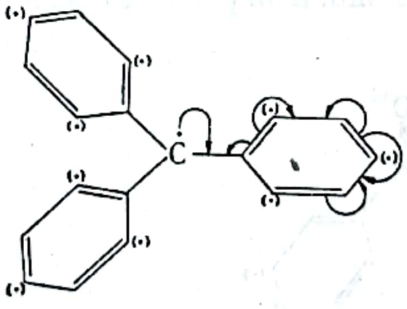
Această scădere apreciabilă a energiei de rupere a legăturii în difeniletan, în comparaţie cu etanul, se explică prin aceea că radicalul benzil ce se formează din difeniletan are o energie mai mică decît radicalul metil, ce se formează din etan.

Această scădere a energiei se poate înţelege, dacă se ţine seama de posibilităţile de conjugare a electronului impar de la grupa metilen cu electronii π ai nucleului benzenic



Ca urmare norul electronic al electronului de valenţă nu este localizat la carbonul grupei metilenice, ci se extinde de fapt asupra unui număr de patru atomi de carbon. Acestui fapt i se datoreşte scăderea energiei, deoarece energia mai mare este caracteristică acelor radicali în care electronul de valenţă este localizat la un singur atom de carbon (de tipul metilului, etilului).

Dacă în radicalul benzil se înlocuiesc ambii atomi de hidrogen ai grupei metilenice cu grupe fenil, este de aşteptat o extindere şi mai mare a norului electronului impar şi prin urmare o scădere şi mai mare a energiei libere a radicalului trifenilmetil ce se obţine, deoarece în acesta electronul de valenţă se poate conjuga cu electronii π ai tuturor celor trei nuclee benzenice (aşa cum se arată mai jos pentru un singur nucleu; fiecare săgeată arată deplasarea unui electron)



Este evident că energia de rupere a legăturii C—C, care duce la formarea radicalilor trifenilmetil, trebuie să fie şi mai mică decît la ruperea legăturii în difeniletan. Într-adevăr, pentru ruperea legăturii C—C din hexafeniletan este necesar un consum de energie de 11—12 kcal/mol. Această energie de disociere mică determină uşurinţa de rupere a hexafeniletanului în radicali trifenilmetil.

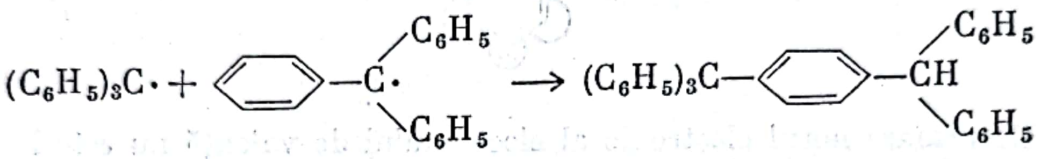
Posibilităţile mari de interacţiune a electronului de valenţă al trifenilmetilului cu electronii π ai nucleelor benzenice (extinderea norului electronic)

Scanned with OKEN Scanner

constituie motivul pentru care reactivitatea trifenilmetilului nu se aseamănă de loc cu reactivitatea unor radicali ca metilul și etilul, în care electronul de valență este localizat la un singur atom de carbon. Pe cînd radicalii de tipul metilului și etilului, cu viață foarte scurtă, reacționează energic cu un număr imens de substanțe, pînă și cu metalele nobile, radicalii de tipul trifenilmetilului se caracterizează printr-o anumită inerție chimică, putînd reacționa ușor numai cu reactanți mai energici (oxigen, halogeni, oxid de azot etc.).

Din cele expuse rezultă că în trifenilmetil atomii de carbon din pozițiile orto și în special para (datorită absenței împiedicărilor sterice) trebuie să manifeste o anumită „activitate radicalică".

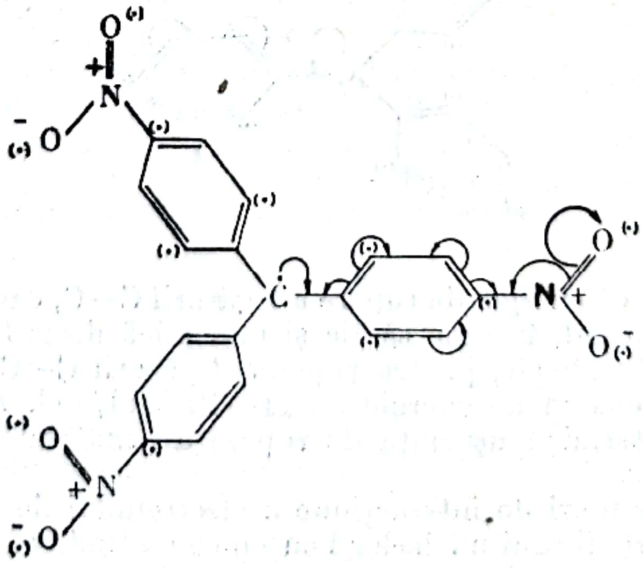
Confirmarea experimentală a acestei concluzii constă în formarea *p*-benzhidriltetrafenilmetanului din radicali trifenilmetil



În această reacție trifenilmetilul reacționează cu reactantul radicalic (trifenilmetilul) tocmai prin intermediul atomului de carbon din poziția para.

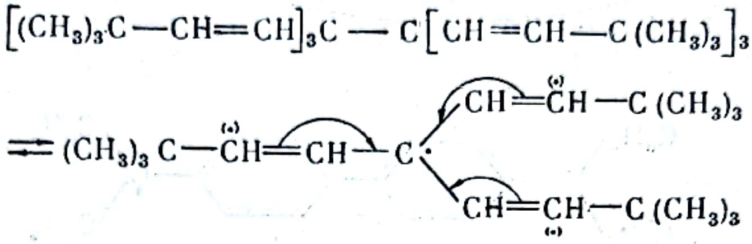
Stabilitatea radicalilor triarilmetil depinde foarte mult de natura grupelor aril. În cazul general, la creșterea posibilităților de extindere a norului electronic al electronului de valență, stabilitatea radicalilor liberi crește. Astfel, hexafeniletanul se disociază în benzen (concentrație 2—3%) la 5° în proporție de 2—3%, pe cînd hexa-*p*-bifenililetanul și decafenilbutanul sînt disociați în aceleași condiții în proporție de 100% (cu formarea radicalilor tri-*p*-bifenililmetil, respectiv pentafeniletil) (v. tabela 5.1).

Hexa-*p*-nitrofeniletanul este disociat în proporție de 100%, deoarece prezența grupei nitro duce la o creștere considerabilă a posibilităților de extindere a norului electronului impar al radicalului liber



Factorii sterici şi greutatea radicalilor au importanţă secundară la disocierea hexaariletanilor. Aceasta se vede, de exemplu, din compararea gradului de disociere al hexa-β-naftiletanului cu cel al hexa-*p*-nitrofeniletanului. Primul este disociat în proporţie de numai 24%, pe cînd al doilea este disociat în proporţie de 100%, chiar în stare solidă.

Acelaşi lucru se vede şi din capacitatea de disociere a hexa-(*terţ.*-butilvinil)-etanului



Este sigur că factorii sterici au o anumită influenţă asupra uşurinţei de formare şi asupra proprietăţilor radicalilor triarilmetil. Chiar cel mai simplu dintre aceştia — trifenilmetilul — nu are structură plană, ci o structură „în elice".

Factorii sterici devin deosebit de importanţi în cazul cînd hexaariletanii sînt substituiţi în poziţiile orto.

Influenţa factorilor sterici se poate vedea din gradul de disociere al hexafeniletanilor substituiţi, menţionaţi în tabela 5.5.

Tabela 5.5

Gradul de disociere al hexafeniletanilor substituiţi (în soluţie benzenică decimolară, determinat prin măsurarea susceptibilităţii magnetice) [5]

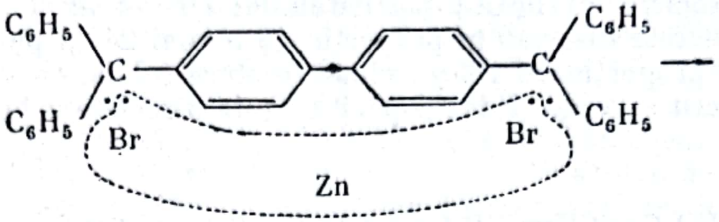
Substanţa	Gradul de disociere 100α
$[p\text{-}CH_3C_6H_4(C_6H_5)_2C-]_2$	5
$[p\text{-}(CH_3)_2CH-C_6H_4(C_6H_5)_2C-]_2$	8—10
$[o\text{-}CH_3C_6H_4(C_6H_5)_2C-]_2$	25
$[o\text{-}C_2H_5C_6H_4(C_6H_5)_2C-]_2$	33
$[p\text{-}C_6H_5-C_6H_4(C_6H_5)_2C-]_2$	12
$[m\text{-}C_6H_5-C_6H_4(C_6H_5)_2C-]_2$	13
$[\alpha\text{-}C_{10}H_7(C_6H_5)_2C-]_2$	54
$[(o\text{-}C_2H_5C_6H_4)_2C_6H_5C-]_2$	82
$[(p\text{-}C_6H_5-C_6H_4)_2C_6H_5C-]_2$	18

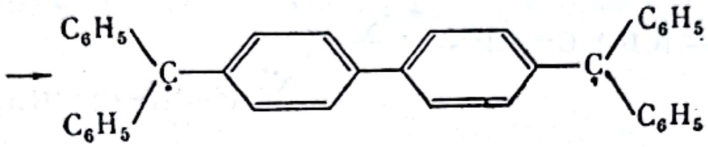
Din tabelă se vede că două grupe metil în poziţia orto influenţează gradul de disociere în măsură mai mare decît patru nuclee benzenice în poziţiile para.

Prin urmare, în cazul general uşurinţa de formare şi proprietăţile radicalilor triarilmetil sînt determinate nu numai de particularităţile structurii lor electronice, ci şi de factorii sterici.

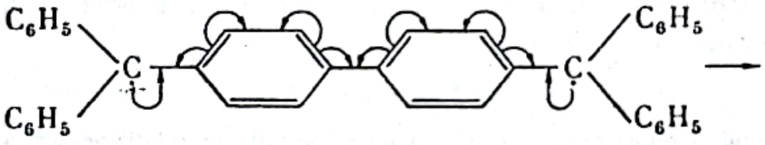
O serie de particularităţi interesante se observă la biradicali.

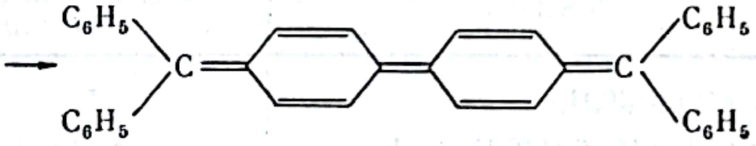
La tratarea dibromurii de *p,p'*-dibenzhidrilbifenil cu zinc ar fi de aşteptat să se formeze biradicalul paramagnetic corespunzător



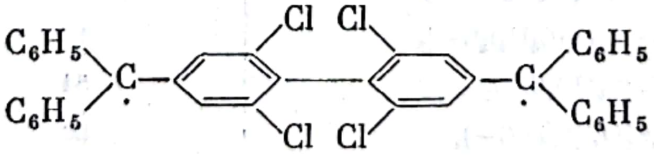


În realitate însă se formează o hidrocarbură diamagnetică (hidrocarbura lui Cicibabin). Aceasta se explică prin faptul că norii electronici ai celor doi electroni impari şi ai electronilor π, ale căror axe se pot aşeza paralel (sau aproape paralel), reacţionează între ei, astfel încît electronii de valenţă participă şi ei la formarea legăturilor

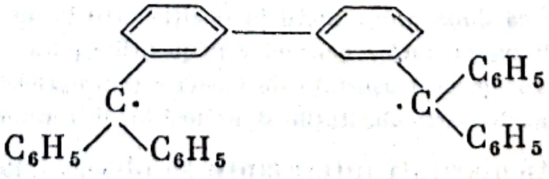




La distrugerea coplanarităţii moleculei, o asemenea interacţiune devine imposibilă. Astfel, la derivatul tetraclorurat al hidrocarburii lui Cicibabin atomii de clor împiedică planaritatea moleculei şi din această cauză derivatul respectiv este un biradical paramagnetic

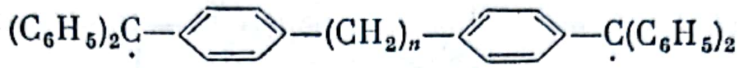


Hidrocarbura lui Schlenk poate exista din altă cauză



În acest biradical nimic nu împiedică planaritatea moleculei, însă cei doi electroni impari nu reacţionează între ei, deoarece substituenţii din poziţia meta nu se influenţează prea mult unul pe altul. Această particularitate a sistemelor conjugate a fost menţionată mai înainte (v. p. 73).

Pot exista şi biradicali cu următoarea formulă generală



În acest caz trifenilmetilii sînt despărţiţi printr-o catenă saturată de atomi de carbon, prin intermediul căreia nu se poate realiza interacţiunea electronilor impari.

RADICALII LIBERI AI AZOTULUI ŞI OXIGENULUI

În afară de radicalii carbonului se cunosc şi radicali liberi destul de stabili ai altor elemente. Aşa sînt, de pildă, radicalii organici ai azotului şi oxigenului. În toţi aceşti radicali atomul care poartă electronul impar este legat de nuclee aromatice şi din această cauză explicaţia de mai sus, referitoare la formarea şi proprietăţile radicalilor triarilmetil, este valabilă şi pentru radicalii stabili ai altor elemente.

Ca exemple de radicali ai azotului pot servi radicalii diarilazot, radicalii hidrazil şi difeniloxidul de azot.

Tetrafenilhidrazina se aseamănă prin unele proprietăţi cu hexafeniletanul. Ea este o substanţă incoloră, cristalină, stabilă la păstrare. La încălzirea soluţiilor ei se produce însă o disociere, cu formarea radicalilor difenilazot, coloraţi în verde [6]

$$(C_6H_5)_2N{-}N(C_6H_5)_2 \rightleftarrows 2(C_6H_5)_2N\cdot$$

Difenilazotul, asemănător trifenilmetilului, reacţionează foarte repede cu oxidul de azot

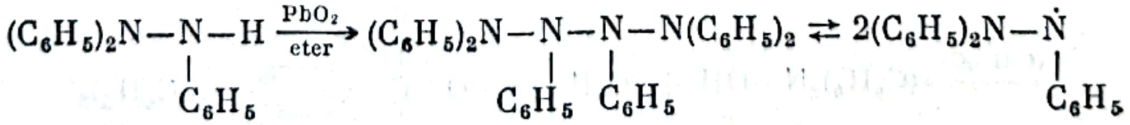
$$(C_6H_5)_2N\cdot + \cdot NO \longrightarrow (C_6H_5)_2N{-}NO$$

Caracterul radicalic al difenilazotului se confirmă şi prin reacţia lui cu trifenilmetilul, în care se formează o amină terţiară

$$(C_6H_5)_2N\cdot + \cdot C(C_6H_5)_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2N{-}C(C_6H_5)_3$$

Spre deosebire de trifenilmetil, difenilazotul nu reacţionează nici cu oxigenul şi nici cu iodul. Aceasta se datoreşte, probabil, faptului că asemenea reacţii sînt endoterme şi duc la formarea unor produşi nestabili.

Tendinţa de disociere a legăturii N—N este foarte pronunţată în seria tetrazanilor [7], obţinuţi prin oxidarea triarilhidrazinelor

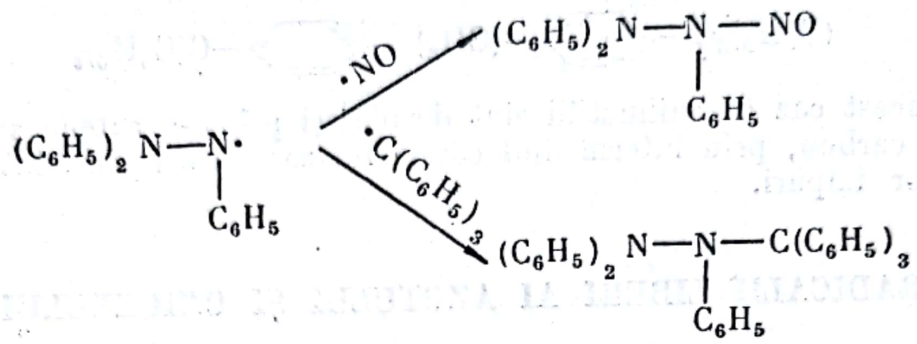


Hexafeniltetrazan (galben deschis)

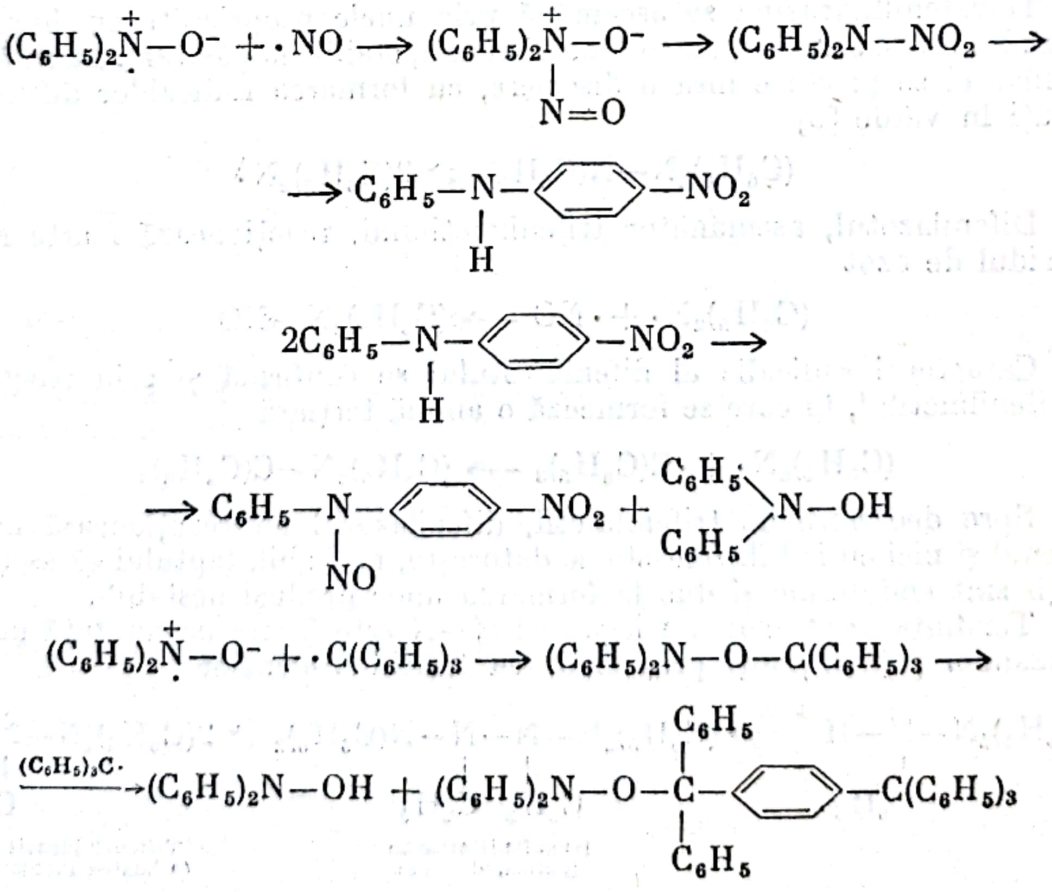
Trifenilhidrazil (albastru închis)

Disocierea hexafeniltetrazanului se produce chiar la temperatura camerei.

Trifenilhidrazilul reacționează instantaneu cu oxidul de azot și încet cu trifenilmetilul



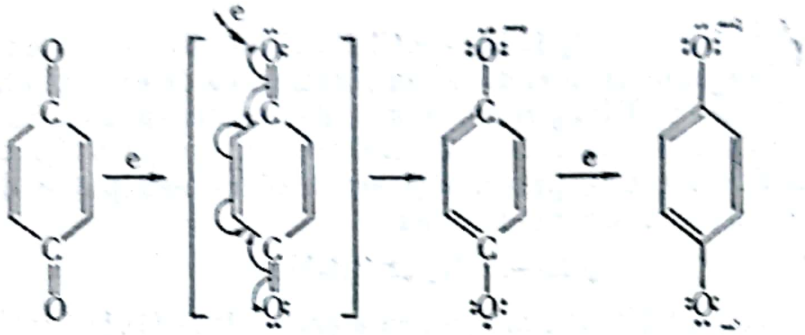
Oxidul de difenilazot $(C_6H_5)_2\overset{+}{N}-\ddot{O}:^-$ se poate obține prin congelarea unui amestec de reacție roșu închis, ce se formează la oxidarea difenilhidroxilaminei. Determinarea greutății moleculare arată că oxidul de difenilazot este un radical care nu se asociază nici chiar la temperaturi foarte joase. El reacționează instantaneu cu oxidul de azot și cu trifenilmetilul, dînd substanțe incolore



Ca exemple de radicali organici ai oxigenului pot servi *semichinonele*.

Caracterul produşilor intermediari ai reacţiei de reducere a chinonelor variază în funcţie de mediu. La reducere în mediu acid produşii intermediari sînt chinhidrone, iar la reducere în mediu bazic se formează intermediar semichinone.

Reducerea chinonei în mediu bazic se face în două etape, după schema*)



chinonă semichinonă ionul hidrochinonei

În soluţii diluate semichinonele există sub formă de radicali liberi, ceea ce se confirmă prin măsurarea susceptibilităţii lor magnetice [9].

În formula de mai sus a semichinonei, cei doi atomi de oxigen nu sînt echivalenţi (unul este încărcat negativ, iar celălalt are un electron impar).

În realitate electronul impar (ca şi sarcina negativă) aparţin, probabil, în egală măsură ambilor atomi de oxigen**).

*) Săgeţile curbe reprezintă aici deplasarea unui electron.

**) Săgeţile curbe tipărite gros arată direcţia în care electronii sînt deplasaţi mai puternic.

DESPRE RADICALII LIBERI ORGANO-METALICI

Compușii organo-metalici de tipul $Ar_3Me\text{-}MeAr_3$ analogi hexafenil-etanului, reacționează uneori ușor cu sodiul, cu iodul și cu alți halogeni

$$(C_6H_5)_3\,Ge - Ge\,(C_6H_5)_3 \xrightarrow{2Na} 2\,(C_6H_5)_3\,Ge\,Na$$

$$(C_6H_5)_3\,Ge - Ge\,(C_6H_5)_3 \xrightarrow{Br_2} 2\,(C_6H_5)_3\,Ge\,Br$$

Hexafenildistananul $(C_6H_5)_3Sn\text{-}Sn(C_6H_5)_3$ se oxidează cu oxigenul din aer. Compușii organo-metalici din seria alifatică, ca de exemplu hexametil-distananul $(CH_3)_3Sn—Sn(CH_3)_3$ reacționează de asemenea ușor cu oxigenul, sulful, iodul și sodiul metalic. Unii dintre aceștia au greutăți moleculare aparente joase. Toate aceste proprietăți arată că ei s-ar putea disocia, cu formare de radicali liberi organo-metalici

$$R_3Me—MeR_3 \rightleftarrows 2R_3Me\cdot$$

Măsurarea susceptibilității magnetice a arătat însă [10] că toți compușii organo-metalici ai germaniului, staniului și plumbului, despre care se credea că se pot disocia în radicali liberi, au numai proprietăți diamagnetice. Prin urmare, radicalii liberi organo-metalici nu se cunosc pînă în prezent. Reactivitatea mare a compușilor organo-metalici $R_3Me—MeR_3$ se poate explica prin energia redusă a legăturii metal-metal.

RADICALI LIBERI ALIFATICI ÎN FAZĂ GAZOASĂ

Paneth a obținut radicalii metil [11] și etil [12] prin încălzirea tetrametil-(respectiv tetraetil)-plumbului

$$\begin{matrix} & CH_3 & \\ CH_3 & Pb & CH_3 \\ & CH_3 & \end{matrix} \longrightarrow CH_3 - Pb + 4CH_3\cdot$$

Datorită existenței unui electron impar, localizat la atomul de carbon (și deci a unei energii mari), durata de viață a radicalilor metil și etil este de numai 0,001 s (după care ei se dimerizează); totodată, sînt extraordinar de reactivi. La temperatura camerei ei reacționează cu cele mai felurite metale, dînd compuși organo-metalici

$$4R\cdot + Pb \longrightarrow PbR_4$$

$$2R\cdot + Hg \longrightarrow R_2Hg$$

$$2R\cdot + 2Te \longrightarrow R—Te—Te—R$$

Scanned with OKEN Scanner

La interacțiunea radicalilor liberi metil și etil cu arsenul se formează compuși de tipul AsR_3, $R_2As—AsR_2$ și AsR_5, cu stibiul, compuși de tipul SbR_3 și $R_2Sb—SbR_2$, iar cu bismutul BiR_3 și $R_2Bi—BiR_2$.

La descompunerea termică a derivaților tetraalchilați ai plumbului nu se pot obține radicali alchil superiori, de exemplu din tetrapropil și tetrabutilplumb nu se obțin radicali propil și butil. În condițiile experienței, radicalii alchil superiori se descompun cu formarea radicalilor metil și etil.

Acești radicali, în speță propilul, pot exista, probabil, la temperatura camerei.

De exemplu, la iradierea unui amestec de vapori de mercur, hidrogen și propenă cu lumină ultravioletă se produce reacția [13]

$$Hg(6^3p) + H_2 \xrightarrow{h\nu} 2H\cdot + Hg(6^1s)$$

$$H\cdot + CH_3—CH=CH_2 \longrightarrow CH_3—CH_2—CH_2\cdot$$

$$CH_3—CH_2—CH_2\cdot + Hg \rightleftarrows CH_3—CH_2—CH_2—Hg\cdot$$

Pe lîngă piroliza și fotoliza compușilor organo-metalici, radicalii alchil se pot obține și prin piroliza și fotoliza altor substanțe organice.

Așa, de exemplu, radicalul metil se obține cu randament cantitativ în încălzirea azometanului la 400°C

$$CH_3—N=N—CH_3 \longrightarrow N_2 + 2CH_3\cdot$$

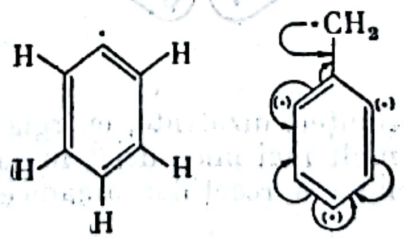
La descompunerea vaporilor de aldehide și cetone cu lumină ultravioletă se formează de asemenea radicali liberi, de exemplu*)

$$CH_3—CO—CH_3 \xrightarrow{h\nu} CH_3\cdot + \cdot CO—CH_3 \longrightarrow CO + CH_3—CH_3$$

Radicalii liberi apar și la fotoliza halogenurilor de alchil.

RADICALI LIBERI AROMATICI ÎN FAZĂ GAZOASĂ

Radicalul liber fenil (I) are un electron impar, localizat la un singur atom de carbon, deoarece în acest caz nu există posibilitatea de extindere a norului electronic, așa cum se întîmplă, de exemplu, în radicalul benzil (II)



(I) (II)

*) La efectuarea acestei reacții în soluție de parafine, în locul etanului se formează metan; dizolvantul pierde un echivalent de hidrogen, reacționînd cu radicalii metil

$$CH_3\cdot + C_nH_{2n+2} \longrightarrow CH_4 + \cdot C_nH_{2n+1}$$

$$2\cdot C_nH_{2n+1} \longrightarrow C_nH_{2n} + C_nH_{2n+2}$$

În legătură cu aceasta fenilul trebuie să aibă o energie tot atît de mare şi o durată de viaţă tot atît de scurtă ca şi radicalii metil şi etil.

De aceea este natural că Paneth şi colaboratorii săi nu au putut decela prezenţa C_6H_5 la piroliza tetrafenilstaniului, în timp ce benzilul se decelează uşor la piroliza tetrabenzilstaniului.

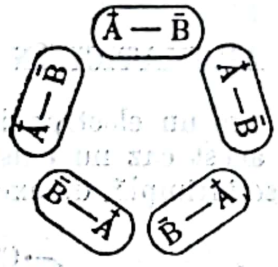
Existenţa foarte scurtă a radicalului fenil în faza gazoasă a fost dovedită la fotoliza acetofenonei.

RADICALI LIBERI ÎN FAZĂ LICHIDĂ

IPOTEZA ASUPRA APARIŢIEI RADICALILOR LIBERI CU VIAŢĂ SCURTĂ ÎN SOLUŢIE

Descompunerea homolitică a unei particule singulare adică a unei particule în fază gazoasă se produce mai uşor decît descompunerea heterolitică, deoarece în acest din urmă caz este necesară o energie mare pentru învingerea forţelor electrostatice. De aceea majoritatea reacţiilor în fază gazoasă au loc după mecanismul homolitic.

Lucrurile se schimbă însă la efectuarea reacţiilor organice în soluţie, unde moleculele sînt aşezate aproape una de alta, neputîndu-se neglija interacţiunea lor. Astfel, polarizarea electrică a legăturii A—B poate fi considerabil mărită, prin formarea unui lanţ închis de molecule polare



Prin urmare, la substanţele dizolvate, energia necesară pentru ruperea heterolitică poate deveni mult mai mică decît în cazul ruperii homolitice şi într-adevăr, marea majoritate a reacţiilor organice în soluţie au loc după mecanismul heterolitic.

Cu toate acestea o serie de fenomene, descoperite la cercetarea reacţiilor organice în soluţie nu au putut fi explicate în nici un fel prin mecanismele ionice. Deosebit de multe fapte de acest fel au devenit cunoscute începînd aproximativ din anul 1930. Necesitatea explicării acestor fapte, al căror număr creştea necontenit, a dus la presupunerea că într-o serie de cazuri, la efectuarea reacţiilor în soluţie, se pot forma şi se formează de obicei radicali liberi, cu viaţă scurtă.

Rezultatele numeroaselor cercetări au dus la apariția unui nou domeniu al chimiei organice, care poate fi denumit pe drept cuvînt chimia radicalilor liberi în soluție.

Trebuie menționat că în imensa majoritate a cazurilor particularitățile specifice ale radicalilor liberi în soluție (durata de viață foarte scurtă și, în special decurgerea simultană, a multor reacții) nu permit folosirea metodelor fizico-chimice (de exemplu măsurarea susceptibilității magnetice). În consecință, astăzi nu există încă metode directe de decelare și identificare a radicalilor liberi cu viață scurtă în soluție.

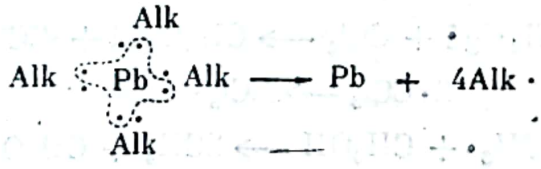
Principalul criteriu pentru dovedirea existenței lor și principala metodă de cercetare a proprietăților lor constau în studiul produșilor finali de reacție.

În legătură cu aceasta, materialul expus mai jos, referitor la radicalii liberi în fază lichidă, va fi clasificat după tipurile de reacții în care se formează radicali alchil sau aril cu viață scurtă.

DESCOMPUNEREA COMBINAȚIILOR ORGANO-METALICE

DESCOMPUNEREA TERMICĂ ȘI FOTOCHIMICĂ A COMPUȘILOR ORGANO-METALICI DIN SERIA ALIFATICĂ

Descompunerea termică a diferiților compuși organici ai elementelor se produce la temperaturi foarte diferite, începînd cu temperaturi mult mai joase decît 0°C (compușii organici ai cuprului, argintului) și terminînd cu temperaturi de peste 500°C (compușii organici ai siliciului). Pentru un număr foarte mare de compuși organo-metalici această descompunere se produce după aceeași schemă, stabilită de Paneth în cazul pirolizei tetrametil și tetraetilplumbului



Perechile de electroni care formează legăturile covalente se rup, dînd naștere la radicali liberi cu electroni impari.

Tetraalchilplumbul este o substanță mai puțin comodă pentru obținerea radicalilor liberi în soluție, deoarece nu se descompune sub 200°C.

La studiul reacției tetraetilplumbului cu hidrocarburile lichide la 200—270°C s-a arătat că radicalul etil se hidrogenează pînă la etan și se disproporționează pînă la etilenă; o cantitate mare din etilena formată se transformă în hidrocarburi superioare, prin polimerizare.

Hidrocarburile parafinice (inclusiv cicloparafinele) și olefinele se dehidrogenează ușor, hidrocarburile aromatice nu reacționează însă cu radicalul etil la temperaturi sub 300°C. Grupele metilen și metin cedează hidrogenul mai ușor decît grupa metil.

Scanned with OKEN Scanner

Hidrocarburile olefinice (ciclohexena, heptena) reacționează mai ușor prin cedare de hidrogen decît cu formarea produșilor de adiție.

G. A. Razuvaev și colaboratorii [14] au studiat descompunerea fotochimică a dimetilmercurului în dizolvanți organici.

Reacția primară constă în ruperea unei grupe metil

$$CH_3{:}\,Hg\,\vdots\,CH_3 \xrightarrow{h\nu} CH_3 - Hg\cdot + \cdot CH_3$$

Formarea radicalului $CH_3Hg\cdot$ se dovedește prin reacțiile lui cu dizolvanții halogenați. Așa de exemplu, la fotoliza dimetilmercurului în tetraclorură de carbon se formează clorura de metilmercur, clorura de metil și hexacloretan. Formarea acestor produși de reacție se poate explica prin următoarea schemă

$$(CH_3)_2Hg \xrightarrow{h\nu} CH_3Hg\cdot + \cdot CH_3$$

$$CH_3Hg\cdot + CCl_4 \longrightarrow CH_3HgCl + \cdot CCl_3$$

$$CH_3\cdot + CCl_4 \longrightarrow CH_3Cl + \cdot CCl_3$$

$$2\cdot CCl_3 \longrightarrow CCl_3 - CCl_3$$

La fotoliza dimetilmercurului în cloroform are loc formarea clorurii de metilmercur, a hexacloretanului și a metanului.

În dizolvanți care nu conțin halogen, metilmercurul se descompune mai departe în mercur și radicalul metil.

Radicalii metil, formați la fotoliza dimetilmercurului nu reacționează cu benzenul.

La iradierea dimetilmercurului dizolvat într-un amestec de metanol și tetraclorură de carbon, radicalii formați, $CH_3Hg\cdot$ și $CH_3\cdot$, reacționează selectiv, fiecare cu o anumită componentă a dizolvantului

$$CH_3Hg\,\vdots + CCl_4 \longrightarrow CH_3HgCl + \cdot CCl_3$$

$$2\cdot CCl_3 \longrightarrow CCl_3 - CCl_3$$

$$2CH_3\cdot + CH_3OH \longrightarrow 2CH_4 + CH_2O$$

Formarea acestor produși de reacție arată că radicalii $CH_3Hg\cdot$ și $CH_3\cdot$ trebuie să existe în soluție ca particule cinetice independente un timp suficient de lung, pentru a putea întîlni molecula componentei respective a dizolvantului.

DESCOMPUNEREA TERMICĂ A COMPUȘILOR ORGANO-METALICI DIN SERIA AROMATICĂ

La cercetarea descompunerii termice a compușilor organici ai mercurului, G. A. Razuvaev și M. M. Koton [15] au obținut primele date referitoare la apariția radicalilor liberi aril în soluție.

Autorii au arătat că la fierberea soluțiilor de difenilmercur în substanțe care cedează ușor hidrogen, se formează totdeauna benzen, mercur metalic și produsul respectiv de dehidrogenare a dizolvantului. Astfel, descompunerea difenilmercurului în prezența alcoolului propilic, izopropilic, a benzhidrolului, dă benzen, mercur și, respectiv, aldehidă propionică, acetonă și benzofenonă.

Autorii au emis apoi ipoteza că descompunerea derivaților fenilați ai mercurului, plumbului și staniului decurge cu formarea intermediară a radicalului liber fenil, care participă ușor la diferite reacții, de exemplu

$$(C_6H_5)_2Hg \longrightarrow 2C_6H_5\cdot + Hg$$

$$2C_6H_5\cdot + CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \longrightarrow 2C_6H_6 + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

Reacția difenilmercurului cu hidrazobenzenul, care se efectuează la 150°C în soluție de ligroină, duce la formarea benzenului, a mercurului metalic și a azobenzenului

$$C_6H_5 : \cdot Hg : C_6H_5 \longrightarrow 2C_6H_5\cdot + Hg$$

$$2C_6H_5\cdot + C_6H_5-\overset{H}{\underset{\curvearrowright}{N}}-\overset{H}{\underset{\curvearrowleft}{N}}-C_6H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2C_6H_6 + C_6H_5-N=N-C_6H_5$$

Interacțiunea difenilmercurului cu izoprenul, butadiena, pseudobutena, pirolul la 250—300°C are loc cu separare de mercur metalic și cu formarea unor produși de reacție macromoleculari. În acest caz nu se obține benzen, deoarece radicalul fenil format se leagă de compusul nesaturat, inițiind polimerizarea lui înlănțuită.

Majoritatea reacțiilor de mai sus nu se produc în cazul dibenzilmercurului; acesta din urmă dă cel mai des dibenzil. Această particularitate a dibenzilmercurului se explică prin energia liberă relativ mică a radicalului benzil (în comparație cu fenilul) și, prin urmare, prin reactivitatea lui relativ redusă și stabilitate destul de mare; acesta este motivul pentru care el se dimerizează și nu reacționează cu dizolvantul.

Radicalul fenil, care are o reactivitate mare, reacționează instantaneu cu dizolvantul și din această cauză nu se constată formarea bifenilului.

Biarilii se formează la încălzirea compușilor organici total substituiți ai mercurului în absența dizolvantului

$$Ar\cdot\cdot Hg\cdot\cdot Ar \rightarrow Ar-Ar + Hg$$

Scanned with OKEN Scanner

După cum au arătat A. N. Nesmeianov şi A. E. Borisov [16], la descompunerea diclorurii triclorvinilstibiului, în absenţa dizolvantului, se formează 1,4-diclor-1,3-butadiena. Această substanţă este probabil produsul de dimerizare al radicalilor clorvinilici formaţi intermediar

$$2(CHCl{=}CH)_3SbCl_2 \xrightarrow{200-250\ ^\circ C} 3CH{\equiv}CH + CHCl{=}CHCl + CHCl{=}CH{-}CH{=}CHCl + 2SbCl_3$$

Există multe motive pentru a presupune că ruperea homolitică a legăturii carbon—metal se produce în numeroase reacţii de schimb ale compuşilor organo—metalici cu metalele (şi cu unii metaloizi), care au loc la încălzire îndelungată. O serie de asemenea tipuri de reacţii au fost descoperite de C. A. Koceşkov şi T. V. Talalaeva [17]

$$2C_6H_5Li + Mg \rightarrow (C_6H_5)_2Mg + 2Li$$
$$2C_6H_5Li + Hg \rightarrow (C_6H_5)_2Hg + 2Li$$
$$4C_6H_5Li + Sn \rightarrow (C_6H_5)_4Sn + 4Li$$
$$4C_6H_5Li + Pb \rightarrow (C_6H_5)_4Pb + 4Li$$
$$3C_6H_5Li + As \rightarrow (C_6H_5)_3As + 3Li$$
$$3C_6H_5Li + Sb \rightarrow (C_6H_5)_3Sb + 3Li$$

ar altele se cunosc de mult şi stau la baza uneia din metodele importante de sinteză a compuşilor organo-metalici

$$R_2Hg + 2Li(Na) \rightarrow 2RLi(Na) + Hg$$
$$R_2Hg + Be \rightarrow R_2Be + Hg$$
$$R_2Hg + Mg \rightarrow R_2Mg + Hg$$
$$R_2Hg + Zn \rightarrow R_2Zn + Hg$$
$$3R_2Hg + 2Al \rightarrow 2R_3Al + 3Hg$$
$$2RHgCl + Sn \rightarrow R_2SnCl_2 + 2Hg$$
$$2R_2Hg + Sn \rightarrow R_4Sn + 2Hg$$

$$3(C_6H_5)_2Hg + 2Sb \rightarrow 2(C_6H_5)_3Sb + 3Hg$$
$$3(C_6H_5)_2Hg + 2Bi \rightarrow 2(C_6H_5)_3Bi + 3Hg$$
$$Ar_2Hg + 2S \rightarrow Ar_2S + HgS$$
$$Ar_2Hg + 2Se \rightarrow Ar_2Se + HgSe$$
$$Ar_2Hg + 2Te \rightarrow Ar_2Te + HgTe$$
$$(C_6H_5)_4Sn + 5S \rightarrow 2(C_6H_5)_2S_2 + SnS$$
$$(C_6H_5)_4Pb + 5S \rightarrow 2(C_6H_5)_2S_2 + PbS$$
$$(C_6H_5)_4Pb + 2Hg \rightarrow 2(C_6H_5)_2Hg + Pb$$

Trebuie avut în vedere că nu în toate reacţiile homolitice de mai sus radicalii se formează ca particule cinetice independente.

Scanned with OKEN Scanner

Cel puțin în cazul reacțiilor homolitice de schimb izotopic, de tipul

a) $Ar_2Hg + Hg^{203} \rightleftarrows Ar_2Hg^{203} + Hg$

b) $ArHgX + Hg^{203} \rightleftarrows ArHg^{203}X + Hg$

c) $R_1R_2R_3C-HgX + Hg^{203} \rightleftarrows R_1R_2R_3C-Hg^{203}X + Hg$

s-a dovedit cu certitudine [17a] — [17e] că nu se formează radicali liberi. Reacțiile acestea decurg ușor în condiții atît de blînde, încît posibilitatea descompunerii termice a compușilor organo-mercurici se exclude. Reacția de tip *c)* se produce cu păstrarea riguroasă a configurației la atomul de carbon asimetric. În sfîrșit, dacă se efectuează schimbul izotopic între diarilmercur asimetric și mercur radioactiv se formează exclusiv compusul asimetric radioactiv

$$Ar-Hg-Ar' + Hg^{203} \rightleftarrows Ar-Hg^{203}-Ar' + Hg$$

fără produși de disproporționare (Ar_2Hg^{203} și Ar'_2Hg^{203}).

Hine și colaboratori [18] consideră că radicalii fenil neutri se formează la descompunerea sărurilor de pentafenilcrom $(C_6H_5)_5CrX$, care sînt reducători energici și pierd ușor o grupă fenil.

Reacțiile de metalare a fenolilor cu ajutorul dimetilmercurului și difenilmercurului, studiate de M. M. Koton [19]

$$(CH_3)_2Hg + RC_6H_4OH \longrightarrow CH_4 + CH_3HgC_6H_3(OH)R$$

$$(C_6H_5)_2Hg + RC_6H_4OH \longrightarrow C_6H_6 + C_6H_5HgC_6H_3(OH)R$$

sînt, probabil, de asemenea procese homolitice, ceea ce se confirmă de exemplu prin formarea 3-metilmercuri-4-nitrofenolului la interacțiunea dimetilmercurului cu *p*-nitrofenolul. Dacă această reacție nu ar fi radicalică, ci electrofilă, ar fi de așteptat formarea 2-metilmercuri-4-nitrofenolului, în conformitate cu regulile de orientare la substituția electrofilă a nucleului benzenic.

DESCOMPUNEREA FOTOCHIMICĂ A COMPUȘILOR ORGANO-METALICI DIN SERIA AROMATICĂ

Reacțiile fotochimice ale compușilor organo-metalici aromatici, în special reacțiile compușilor organici ai mercurului au fost studiate amănunțit mai cu seamă de G. A. Razuvaev și colaboratori.

Reacțiile fotochimice ale compușilor organo-mercurici de tipul Ar_2Hg cu alcoolii au loc după ecuația

$$Ar_2Hg + RCH_2OH \xrightarrow{h\nu} 2ArH + Hg + R-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

adică ele decurg în același mod ca și reacțiile termice ale diarilmercurului cu alcoolii.

În reacția fotochimică a difenilmercurului cu 2,2,4-trimetilpentanul, toluenul, eterul etilic, etilcelosolvul, acetona și formiatul de etil se formează

în toate cazurile benzen şi mercur metalic. Reacţiile în diferiţi dizolvanţi se deosebesc foarte mult prin vitezele lor.

După cum se ştie, difenil- şi ditolilmercurul nu reacţionează cu derivaţii halogenaţi ai hidrocarburilor, nici chiar la fierberea amestecului de reacţie timp de mai multe zile. Reacţia nu se produce nici la încălzirea difenilmercurului cu cloroform şi bromoform în tuburi sudate la 130°C; difenilmercurul reacţionează numai cu iodoformul, cu formarea benzenului, a iodurii de fenilmercur şi a tetraiodetilenei. Această inerţie a compuşilor organo-mercurici se explică, probabil, prin faptul că în condiţiile de reacţie respective nu se produce încă ruperea legăturii aril-metal, cu formarea radicalilor aril, deoarece aceştia reacţionează uşor cu derivaţii halogenaţi ai hidrocarburilor (v. p. 321 şi 329).

Spre deosebire de cele expuse mai sus, diarilmercurul reacţionează uşor cu derivaţii halogenaţi ai hidrocarburilor la iradierea amestecului de reacţie cu lumină ultravioletă. La fotoliza difenilmercurului în tetraclorură de carbon se formează clorură de fenilmercur, clorbenzen şi hexacloretan. Reacţia are loc, probabil, după următoarea schemă

$$(C_6H_5)_2Hg \xrightarrow{h\nu} C_6H_5{-}Hg\cdot + \cdot C_6H_5$$
$$C_6H_5Hg\cdot + CCl_4 \longrightarrow C_6H_5{-}HgCl + \cdot CCl_3$$
$$C_6H_5\cdot + CCl_4 \longrightarrow C_6H_5Cl + \cdot CCl_3$$
$$2CCl_3 \longrightarrow CCl_3{-}CCl_3$$

Reacţia fotochimică a difenilmercurului cu tricloretilena decurge uşor, cu formarea clorurii de fenilmercur şi a benzenului, de unde rezultă că prezenţa dublei legături la atomul de carbon legat de halogen nu se manifestă asupra vitezei de reacţie. Este interesant de menţionat că clorura de *terţ.*-butil, care are un atom de clor foarte mobil în reacţiile nucleofile, reacţionează foarte încet cu difenilmercurul la iradiere.

Alţi compuşi diarilmercurici (diotilmercurul, dinaftilmercurul etc.) se comportă în reacţiile fotochimice la fel ca difenilmercurul.

Halogenurile de arilmercur nu se descompun nici la iradiere îndelungată. Spre deosebire de acestea, la iradiere, hidroxidul de fenilmercur reacţionează uşor cu diferiţi dizolvanţi. Judecînd după natura substanţelor formate, prima etapă constă în fotoliza C_6H_5HgOH în radicali liberi

$$C_6H_5{:}Hg{:}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}}H \xrightarrow{h\nu} C_6H_5Hg\cdot + \cdot OH$$

Radicalul hidroxil ce se formează extrage în toate cazurile hidrogen din dizolvant, formînd apă. Radicalul C_6H_5Hg, reacţionează cu dizolvantul în mod perfect analog ca în cazul reacţiilor fotochimice ale difenilmercurului.

INTERACŢIUNEA HALOGENURILOR DE ALCHIL CU METALELE

Reacţiile halogenurilor de alchil cu metalele care decurg cu formarea intermediară a radicalilor neutri, şi servesc la obţinerea compuşilor organometalici se cunosc de mult. Mecanismul lor a putut fi interpretat corect

relativ recent, datorită progreselor realizate de chimia radicalilor liberi cu viață scurtă.

În anul 1850 Frankland [20] a observat că iodura de etil reacționează cu mercurul metalic, cu formarea unor produși de reacție gazoși. Doi ani mai tîrziu [21] el a observat că și iodura de metil reacționează cu mercurul metalic, cu formarea clorurii de metilmercur. Această reacție se produce mai repede la lumină solară. Iodura de etilmercur nu s-a putut obține pe această cale; în locul ei se formează în reacția iodurii de etil cu mercurul la lumină solară iodură de mercur, etan și etilenă.

Reacția remarcabilă a iodurilor de alchil cu mercurul metalic, care la timpul său a atras atenția multor chimiști, poate fi explicată astăzi în modul următor.

Sub influența luminii legătura carbon-iod se rupe homolitic, cu formarea unui radical liber alchil și a iodului atomic

$$CH_3 \vdots \dot{I} \xrightarrow{h\nu} CH_3\cdot + \cdot\dot{I}$$

Radicalul alchil reacționează cu mercurul metalic, cu formarea unui radical liber, avînd electronul impar la atomul de mercur (v. p. 323)

$$CH_3\cdot + \cdot Hg \cdot \rightarrow CH_3 - Hg\cdot$$

Acestea din urmă atacă altă moleculă de iodură de alchil, extrăgînd din aceasta un atom de iod și punînd în libertate un nou radical alchil, care poate continua reacția înlănțuită

$$CH_3 - Hg\cdot + \dot{I} \vdots CH_3 \rightarrow CH_3 - Hg\dot{I} + \cdot CH_3 \text{ etc.}$$

Încercările nereușite de a obține în condițiile de mai sus iodura de etilmercur se datoresc descompunerii acestei substanțe la lumina solară directă.

$$CH_3 - CH_2 \vdots Hg\dot{I} \xrightarrow{h\nu} CH_3 - CH_2\cdot + \cdot Hg\dot{I}$$

$$2\cdot Hg\dot{I} \rightarrow Hg_2\dot{I}_2$$

$$2CH_3 - CH_2\cdot \rightarrow CH_3 - CH_3 + CH_2 = CH_2$$

Substanțele gazoase ce se formează, etanul și etilena, sînt produșii normali de disproporționare a radicalilor etil.

Iodura de etilmercur se poate obține la iradierea unui amestec de iodură de etil și mercur metalic cu lumină difuză, în prezența căreia compusul organo-mercuric final nu se descompune.

În anul 1855 N. N. Zinin [22] a găsit că la agitarea unui amestec de iodură de alil cu mercur metalic se formează repede şi cu randament bun (80—90%) iodură de alilmercur

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}\dot{I} + Hg \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Hg\dot{I}$$

La efectuarea acestei reacţii nu este nevoie de iluminare specială cu lumină solară; mai mult decît atît, iodura de alil trebuie diluată cu etanol, pentru ca reacţia să nu fie prea violentă.

Uşurinţa cu care se produce reacţia iodurii de alil cu mercurul metalic se datoreşte următoarelor fapte.

Se ştie că în sisteme de tipul

$$-\overset{1}{C}=\overset{2}{C}-\overset{3}{C}-\overset{4}{X}$$

legătura C—X (3, 4) are o reactivitate mărită, din cauza conjugării cu legătura C=C (1, 2). Această reactivitate mărită se manifestă, printre altele, şi în reacţiile însoţite de ruperea homolitică a legăturii C—X.

Este de aşteptat ca în molecula iodurii de alil ruperea homolitică a legăturii carbon-iod să se producă uşor sub influenţa diferiţilor factori (lumină solară, ciocnire cu atomi de mercur etc.). Aceasta creează posibilitatea apariţiei, în mediul de reacţie, a unui număr mare de radicali alil care pot iniţia reacţia înlănţuită a iodurii de alil cu mercurul.

Evident că existenţa unui număr mare de lanţuri scurtează timpul necesar pentru decurgerea reacţiei.

La interacţiunea iodurii de metilen şi a iodoformului cu mercurul metalic, la încălzire în tub închis în prezenţa iodurii mercurice, are loc formarea compuşilor organo-mercurici

$$CH_2\dot{I}_2 + Hg + (Hg_2\dot{I}_2) \rightarrow JCH_2Hg\dot{I} + (Hg_2\dot{I}_2)$$

$$CH_2I_2 + 2Hg + (Hg_2I_2) \rightarrow JHg{-}CH_2{-}Hg\dot{I} + (Hg_2\dot{I}_2)$$

Probabil că în această reacţie iodura mercurică serveşte ca sursă de mercur metalic reactiv, fin dispersat

$$Hg_2\dot{I}_2 \xrightarrow{h\nu \text{ lumină solară}} 2Hg + \dot{I}_2$$

$$\downarrow CH_2J_2 \qquad \downarrow 2Hg$$

$$JCH_2Hg\dot{I} \quad Hg_2\dot{I}_2$$

Iodoformul reacţionează uşor cu mercurul metalic la lumină solară în mediu de etanol, formînd metan trimercurat

$$CH\dot{I}_3 + 3Hg \xrightarrow{h\nu} H{-}C(Hg\dot{I})_3$$

Este aproape sigur că ambele reacţii de mai sus decurg prin intermediul radicalilor liberi, care se formează prin fotoliza sau descompunerea termică a derivatului iodurat, de exemplu

$$CH\dot{I}_2 \longrightarrow \cdot CH\dot{I}_2 + \cdot\dot{I}$$

$$2\cdot\dot{I} + 2Hg \longrightarrow Hg_{22}\dot{I}$$

$$\dot{I}_2HC\cdot + Hg \longrightarrow \dot{I}_2HC - Hg\cdot$$

$$\dot{I}_2HC - Hg\cdot + \dot{I} \vdots CH\dot{I}_2 \longrightarrow I_2HC - HG\dot{I} + \cdot CH\dot{I}_2 \text{ etc.}$$

Trifluoriodmetanul reacţionează la iradiere cu lumină ultravioletă cu mercurul, formînd iodura de trifluormetilmercur. Reacţia are loc cu formarea intermediară a radicalului liber trifluormetil

$$F_3Cl \vdots \dot{I} \xrightarrow{h\nu} F_3C\cdot + \cdot\dot{I}$$

$$F_3C\cdot + Hg \longrightarrow F_3C - Hg\cdot$$

$$F_3C - Hg\cdot + \dot{I} \vdots CF_3 \longrightarrow F_3C - Hg\dot{I} + \cdot CF_3 \text{ etc.}$$

Magnard [23] a studiat amănunţit mecanismul interacţiunii iodurii de metil cu mercurul. El a stabilit că la efectuarea reacţiei $CH_3\dot{I} + Hg \xrightarrow{h\nu} CH_3-HgI$ se observă de fiecare dată o perioadă de inducţie de 3—10 ore, pînă la apariţia iodurii de metilmercur în amestecul de reacţie. În toate cazurile se formează la început iodură de mercur şi abia după aceea începe formarea iodurii de metilmercur cu viteză apreciabilă.

Prin urmare rolul iodurii de mercur constă în aceea că, descompunîndu-se fotochimic, dă mercur metalic fin divizat care reacţionează cu iodura de alchil

$$Hg_2\dot{I}_2 \xrightarrow{h\nu} Hg + Hg\dot{I}_2$$

Multă vreme s-a considerat că bromurile de alchil, cu excepţia cianurii de brombenzil, şi derivaţii ioduraţi aromatici nu reacţionează cu mercurul metalic. S-a văzut însă [24] că derivaţii bromuraţi, în moleculele cărora legătura carbon—brom este activată prin conjugare cu dubla legătură

$$(>C=\underset{|}{\overset{|}{C}}-Br \quad \text{sau} \quad O=\overset{|}{C}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-Br)$$

pot reacționa cu mercurul metalic, dînd într-o serie de cazuri randamente mari în produși organomercurici de tipul R-HgBr, de exemplu

$$CH_2=CH-CH_2Br + Hg \longrightarrow CH_2=CH-CH_2-HgBr$$

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5 + Hg \longrightarrow C_6H_5-\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5$$

$$C_6H_5-CH=CH-CH_2-Br + Hg \longrightarrow C_6H_5-CH=CH-CH_2-HgBr$$

În ultimul caz, formarea bromurii de cinamilmercur se produce atît de energic, încît bromura de cinamil inițială trebuie dialuată cu alcool, pentru a evita polimerizarea și rezinificarea.

Staniul, arsenul, stibiul și alte cîteva metale pot reacționa cu halogenurile de alchil (cu iodurile și uneori cu bromurile), dînd compuși organometalici.

La tratarea iodurilor de alchil cu staniu, în unele cazuri la lumină solară, la temperatură ordinară, iar în alte cazuri la încălzire pînă la 150—180°C se formează amestecuri de compuși R_2SnI_2 și R_3SnI. Cu bromurile de alchil reacția este mai netă

$$2RBr + Sn \rightarrow R_2SnBr_2$$

După cum a arătat K. A. Koceșkov [26], la încălzirea staniului cu bromură de metilen se formează tribrommetilstaniu și carbon

$$3CH_2Br_2 + Sn \rightarrow 2CH_3SnBr_3 + C$$

Clorura de metilen nu reacționează aproape de loc cu staniul, nici chiar la încălzire timp de 120 de ore la 185—220°C. Cu iodură de metilen se formează tetraiodură de staniu.

Arsenul bine mărunțit reacționează cu un exces de iodură de alchil, la 150—200°C în tub sudat, cu formarea unei combinații duble de iodură de tetraalchilarsoniu și triiodură de arsen

$$4RJ + As \rightarrow R_4AsI \cdot AsI_3$$

Arsenul amorf, care are o suprafață mare, reacționează cu iodura de metil chiar la rece, sau la temperatura băii de apă, cu formarea metildiiodarsinei, a iodurii de cacodil, a trimetilarsinei și a triiodurii de arsen. Arsenul amorf reacționează cu iodoformul violent, cu explozie; în soluție benzenică reacția decurge mai domol, cu formarea diiodmetildiiodarsinei CHI_2AsI_2 și a bisdiiodmetiliodarsinei $(CHI_2)_2AsI$.

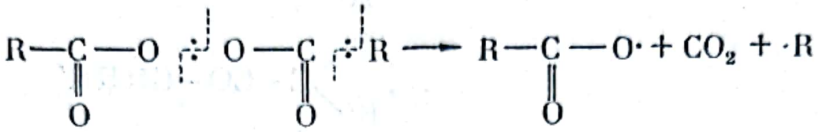
La interacțiunea arsenului amorf cu cloroformul, tetraclorura de carbon, diclor- și dibrometanul nu se formează compuși organici ai arsenului.

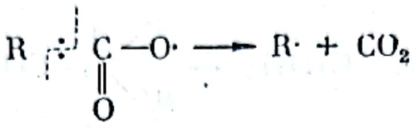
Stibiul metalic fin mărunțit reacționează la încălzire rapidă pînă la 140°C, în tub sudat, cu halogenurile de alchil, cu formarea mai cu seamă a dihalogenurii de trialchilstibiu R_3SnX_2.

Reacțiile de mai sus ale halogenurilor de alchil cu staniul, arsenul și stibiul au caracter homolitic, la fel ca și reacțiile halogenurilor de alchil cu mercurul metalic.

DESCOMPUNEREA TERMICĂ A PEROXIZILOR DE ACIL

Descompunerea termică și fotochimică a peroxizilor de acil are loc după schema





La descompunerea fotochimică a peroxidului de acetil în fază gazoasă se formează etan, bioxid de carbon și o cantitate mică de metan, în timp ce fotoliza peroxidului de acetil lichid, pur, sau a soluțiilor lui în ciclohexan sau etanol dă mai mult metan decît etan. Prin urmare, în fază gazoasă radicalii metil se dimerizează, iar în fază lichidă ei extrag hidrogen din dizolvant.

La fierberea peroxidului de acetil în toluen gazele formate conțin circa 50% metan și sub 2% etan.

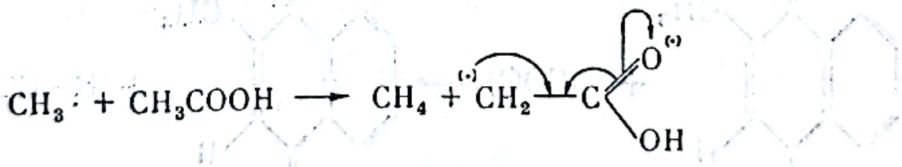
La fierberea îndelungată a peroxidului de acetil în acid acetic sau în anhidridă acetică se formează bioxid de carbon, acid succinic (randament 50%) și acetat de metil (randament 5%).

Formarea acetatului de metil are loc, probabil, după schema

$$CH_3CO{-}O{-}O{-}COOCH_3 \rightarrow CH_3\cdot + CO_2 + \cdot O{-}COCH_3$$

$$CH_3\cdot + \cdot O{-}CO{-}CH_3 \rightarrow CH_3OCOCH_3$$

Formarea acidului succinic se explică, probabil, prin reacția acidului acetic cu radicalul metil și dimerizarea ulterioară a radicalului $\cdot CH_2COOH$, a cărui durată de viață este relativ mare, din cauza posibilității de extindere a norului electronului impar de la carbon asupra oxigenului



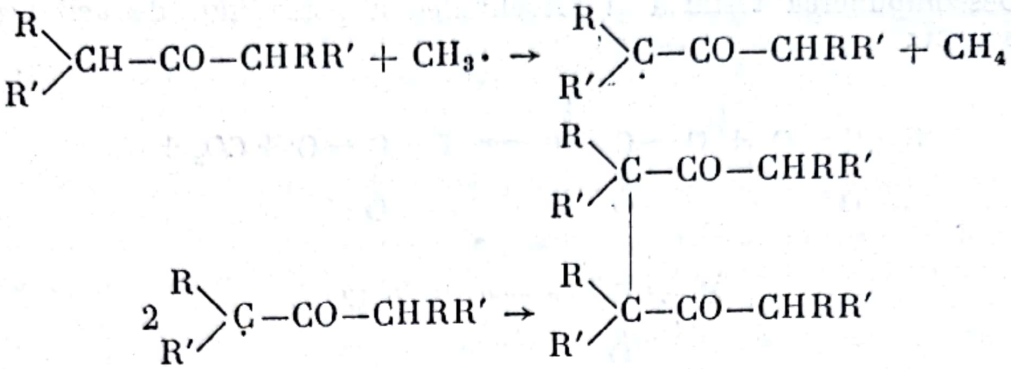
$$2\cdot CH_2COOH \rightarrow HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$$

În mod analog, la descompunerea peroxidului de acetil în acid izobutiric și acid cloracetic, produșii de reacție conțin acid tetrametilsuccinic, respectiv acid diclorsuccinic.

Kharash și colaboratorii au cercetat amănunțit o serie de cazuri de descompunere a peroxidului de acetil, în care se produce extragerea hidrogenului mobil din molecula dizolvantului și formarea unor dimeri [27].

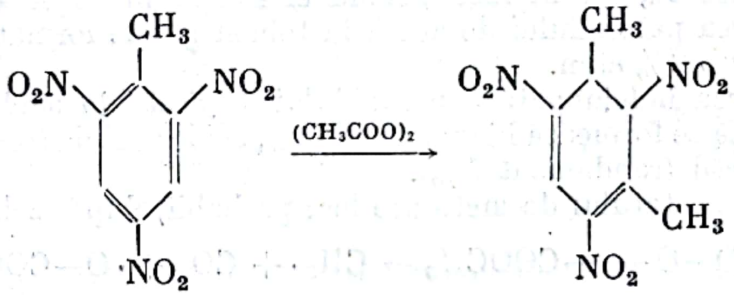
Scanned with OKEN Scanner

Astfel, descompunerea peroxidului de acetil în cetone alifatice a fost utilizată de Kharash pentru sinteza 1,4-dicetonelor

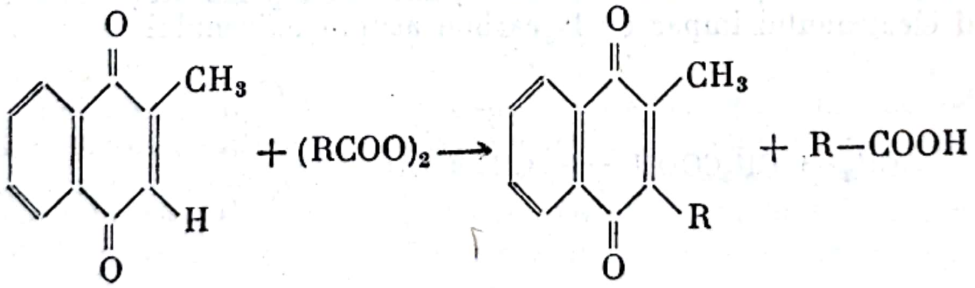


Deși radicalii liberi reacționează greu cu benzenul, ei pot substitui totuși hidrogenul în unele sisteme aromatice.

Fieser ș.a. [28] au arătat că trinitroxilenul poate fi obținut cu randament de 10% la fierberea îndelungată a peroxidului de acetil cu trinitrotoluenul în acid acetic glacial



În mod analog *m*-dinitrobenzenul dă un amestec de 2,4-dinitrotoluen și 2,4-dinitro-*m*-xilen. Cu ajutorul acestei metode se pot alchila ușor chinone. Reacția poate fi efectuată cu un număr mare de peroxizi de acil (R=CH_3, *n*-$C_{15}H_{31}$, *n*-$C_{17}H_{35}$ etc.) [29]

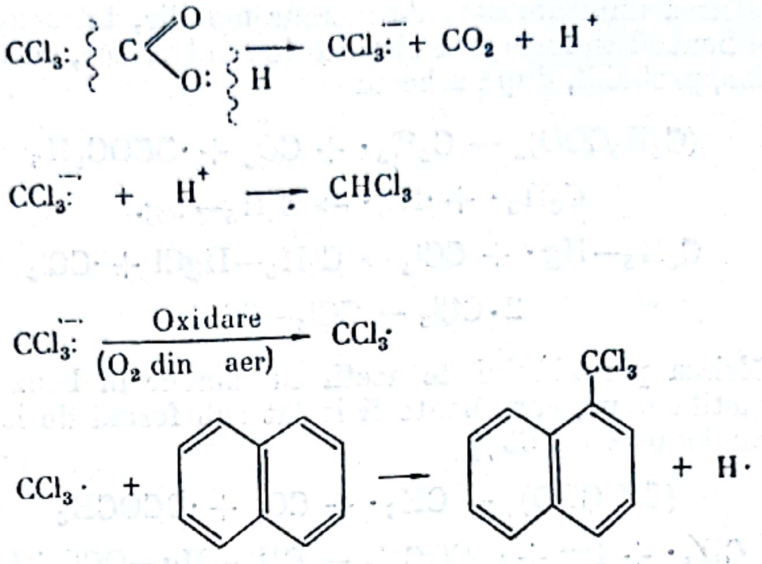


În nucleul chinonic se pot introduce chiar radicali alchil nesaturați, ceea ce arată că ei pot exista un timp scurt.

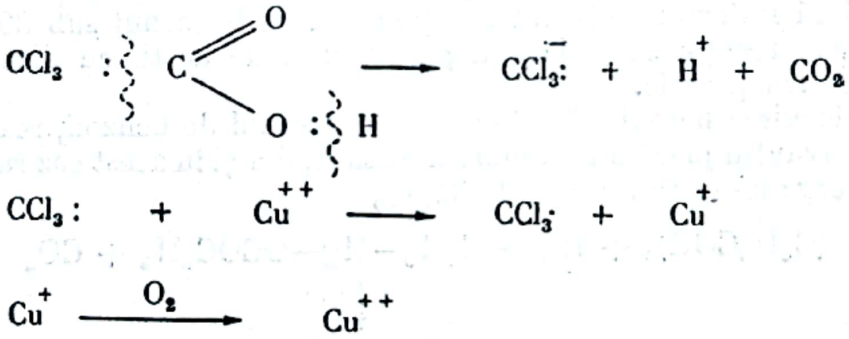
După cum a arătat A. N. Nesmeianov și colaboratorii [30], radicalul triclormetil poate de asemenea substitui hidrogenul în unele sisteme aromatice.

Astfel, la descompunerea acidului tricloracetic în naftalină la 150—170°C, în prezența urmelor de piridină, alături de cloroform s-a izolat acid α-naftoic, cu randament de 3%. În prezența sărurilor de cupru bivalent, randamentul în acid α-naftoic crește pînă la 23%.

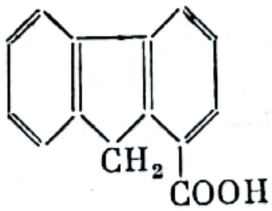
Descompunerea acidului tricloracetic are loc, probabil, după schema



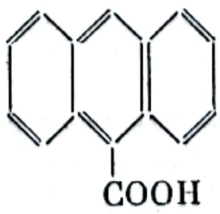
În prezența sărurilor de cupru se produce o oxidare mai completă a anionului triclormetil pînă la radical și din această cauză substituția nucleului naftalinic se produce cu randament mai mare



Descompunerea acidului tricloracetic în fluoren dă acid fluorencarboxilic



iar în antracen dă acidul 9-antracencarboxilic



Interacțiunea peroxizilor de acil cu mercurul metalic a fost studiată de G. A. Razuvaev și colaboratori [31].

La încălzirea unui amestec de mercur metalic, tetraclorură de carbon și peroxid de benzoil se formează clorura de fenilmercur, cu randament mic. Reacția are loc, probabil, după schema

$$(C_6H_5COO)_2 \rightarrow C_6H_5\cdot + CO_2 + \cdot OCOC_6H_5$$

$$C_6H_5\cdot + \cdot Hg\cdot \rightarrow C_6H_5{-}Hg.$$

$$C_6H_5{-}Hg\cdot + CCl_4 \rightarrow C_6H_5{-}HgCl + \cdot CCl_3$$

$$2\cdot CCl_3 \rightarrow CCl_3{-}CCl_3$$

La încălzirea peroxidului de acetil cu mercur în benzen se formează acetatul de metilmercur, care poate fi izolat sub formă de iodură de metilmercur, cu randament de 65%

$$(CH_3COO)_2 \rightarrow CH_3\cdot + CO_2 + \cdot OCOCH_3$$

$$CH_3\cdot + Hg + \cdot OCOCH_3 \rightarrow CH_3{-}Hg{-}OCOCH_3$$

$$CH_3{-}Hg{-}OCOCH_3 \xrightarrow{KI} CH_3{-}Hg{-}I$$

Randamentul ridicat în compus organo-mercuric se explică, probabil, prin faptul că radicalii metil nu reacționează cu benzenul sub 300°C, și din această cauză reacția secundară a peroxidului de acetil cu dizolvantul nu se mai produce practic.

La înlocuirea peroxidului de acetil cu peroxid de benzoil, reacția secundară cu dizolvantul joacă un rol mai important, dar și în acest caz randamentul în compus organo-mercuric este de 31,5%

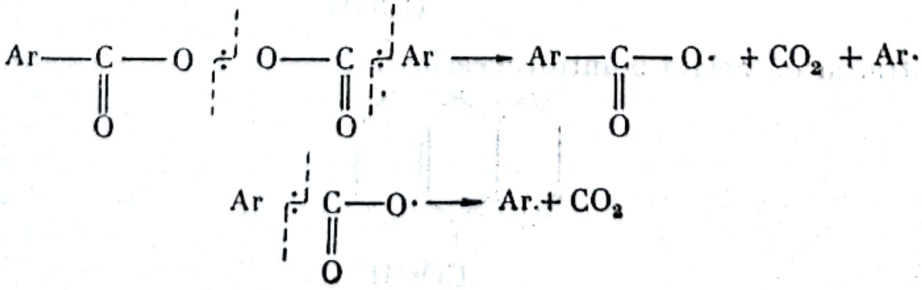
$$(C_6H_5COO)_2 + Hg \rightarrow C_6H_5{-}Hg{-}OCOC_6H_5 + CO_2$$

$$\downarrow KCl$$

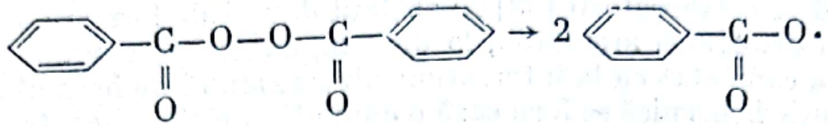
$$C_6H_5{-}HgCl$$

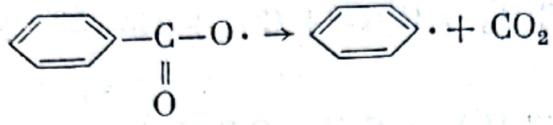
DESCOMPUNEREA TERMICĂ A PEROXIZILOR AROMATICI

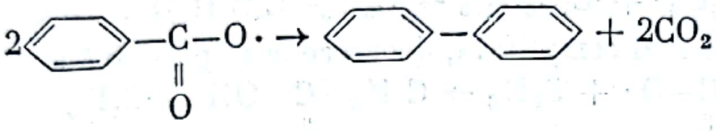
Descompunerea peroxizilor aromatici se produce, probabil, în două stadii

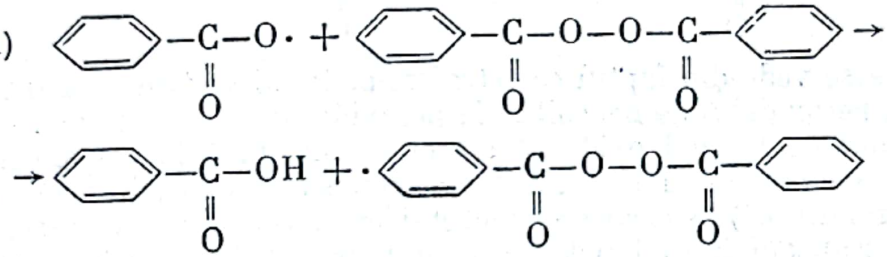


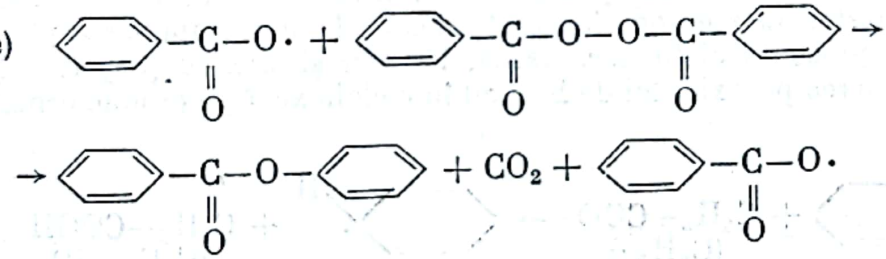
H. S. Bagdasarian și R. I. Miliutinskaia [32] au cercetat amănunțit descompunerea peroxidului de benzoil în acetat de etil și au propus următoarea schemă radicalică înlănțuită pentru această descompunere

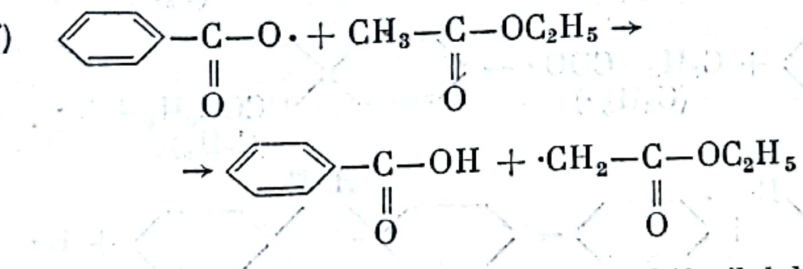
a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

f) 

Formarea principalilor produși de reacție — bifenilul, bioxidul de carbon, acidul benzoic — este determinată de reacții concurente: recombinarea radicalilor c) și reacțiile înlănțuite e) și f).

Într-un dizolvant inert, de exemplu în benzen, și la concentrații mici de peroxid (0,00185 mol/l) radicalii de benzoat se descompun cu formarea radicalilor fenil (reacția b)), sau se combină între ei cu degajare de CO_2 și formare de bifenil (reacția c)); reacțiile înlănțuite e) și f) nu se produc în aceste condiții. La concentrații mari de peroxid (0,815 mol/l), alături de reacția c) se produc și reacțiile e) și f), ducînd la formarea benzoatului de fenil și a acidului benzoic. La descompunere într-un dizolvant care cedează ușor atomi

de hidrogen (de exemplu în acetatul de etil) și la concentrații mici de peroxid se produce reacția înlănțuită f) care duce la formarea acidului benzoic cu randament mare.

Wieland și colaboratorii [33] au obținut dovezi de formare a radicalilor liberi aril din dizolvanți aromatici, la descompunerea peroxidului de benzoil în aceștia. S-a constatat că la interacțiunea peroxidului de benzoil cu trifenilmetilul în soluție benzenică se formează o anumită cantitate de tetrafenilmetan

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5\cdot + CO_2 + \cdot O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$$

$$C_6H_5\cdot + \cdot C(C_6H_5)_3 \rightarrow C_6H_5-C(C_6H_5)_3$$

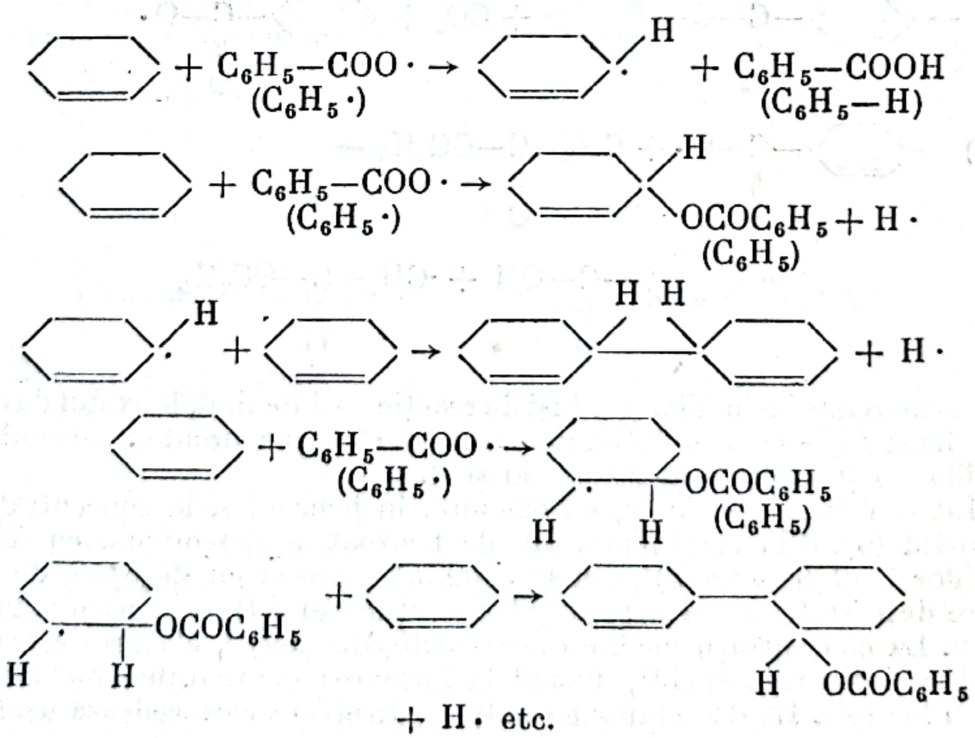
Reacția este însă mai complicată, deoarece la ea participă și dizolvantul

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O\cdot + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + \cdot C_6H_5$$

Aceasta se vede din faptul că tetrafenilmetanul se formează și în cazul cînd în locul peroxidului de benzoil se ia peroxidul de *p*-fenilbenzoil.

Peroxidul de benzoil oxidează alcoolul etilic pînă la acetaldehidă, în timp ce la descompunerea lui în alcool izobutilic s-au izolat (alături de benzen și aldehida izobutirică) benzoat de izobutil și acizii *o*- și *p*-butoxibenzoici, ceea ce arată că radicalii butoxi pot substitui hidrogenul în nucleul aromatic.

Un amestec foarte complex se formează la descompunerea peroxizilor aromatici în prezența olefinelor. Astfel, Farmer și Michael [34] au arătat că la descompunerea peroxidului de benzoil în ciclohexenă se produc următoarele reacții



După cum se vede, în sistemul $-\overset{\alpha}{C}H_2-CH=CH_2$ locul de atac al radicalilor liberi este în special grupa metilen din poziția α și nu dubla legătură. Acest lucru are o importanță deosebit de mare în chimia proceselor de oxido-reducere și de polimerizare.

Peroxizii organici produc polimerizarea compușilor nesaturați.

Astfel, la încălzirea peroxidului de benzoil cu cauciuc brut la 140°C se produce o vulcanizare curioasă; probabil că în condiții identice sînt vulcanizatori activi și mulți diazoderivați.

Cercetări foarte interesante au fost efectuate de Medvedev și colaboratori [35]; ei au obținut o serie de date care confirmă concepția despre natura radicalică a proceselor de macropolimerizare.

Studiind polimerizarea cloroprenului sub influența peroxizilor organici (a peroxidului de benzoil, a hidroperoxidului de tetralină) ei au dovedit existența radicalilor liberi, prin punerea în libertate a iodului din acidul iodhidric $R-CH_2\cdot + HI \rightarrow RCH_3 + I\cdot$ și adiția iodului

$$R-CH_2\cdot + \cdot I \longrightarrow R-CH_2-I$$

La polimerizarea cloroprenului, cantitatea de radicali liberi crește progresiv. După părerea autorilor, motivul acumulării radicalilor liberi constă în creșterea enormă a viscozității mediului, care îngreunează și, într-un anumit stadiu, înlătură practic complet interacțiunea între radicali.

La fierberea peroxidului de benzoil în tetraclorură de carbon se formează: clorbenzen, acid ω-triclor-*p*-toluic și hexacloretan.

În soluție de cloroform s-au decelat benzen, acid ω-triclor-*p*-toluic și fosgen.

Aceste rezultate dovedesc formarea radicalului triclormetil din dizolvant

$$C_6H_5\cdot + CCl_4 \rightarrow C_6H_5-Cl + \cdot CCl_3$$
$$C_6H_5\cdot + CHCl_3 \rightarrow C_6H_5-H + \cdot CCl_3$$

Produșii de descompunere a peroxidului de α-naftoil în tetraclorură de carbon sînt: bioxidul de carbon, α-clor-naftalina, acidul α-naftoic, acidul naftalin-1,4-dicarboxilic, acidul 4-α-naftoil-α-naftoic și hexacloretanul.

La fierberea peroxidului de benzoil în tetracloretilenă se formează clorbenzen și α,β,β-triclorstiren. Acest rezultat arată că se poate forma radicalul $ClC=CCl_2$.

DESCOMPUNEREA TETRAACETATULUI DE PLUMB

La încălzirea tetraacetatului de plumb cu nitrobenzen se formează nitrotoluen. În aceste condiții dinitrobenzenul se metilează pînă la dinitrotolueni, sau dinitroxileni, iar naftalina, antracenul și benzpirenul dau acetoxiderivați corespunzători, $Ar-O-COCH_3$.

Formarea tuturor acestor produși se explică, probabil, prin reacțiile radicalilor $CH_3\cdot$ și $\cdot OCOCH_3$, care apar la descompunerea termică a tetraacetatului de plumb

$$Pb(CH_3COO)_4 \rightarrow Pb(CO_3COO)_2 + 2CH_3COO\cdot$$
$$CH_3COO\cdot \rightarrow CH_3\cdot + CO_2$$

Scanned with OKEN Scanner

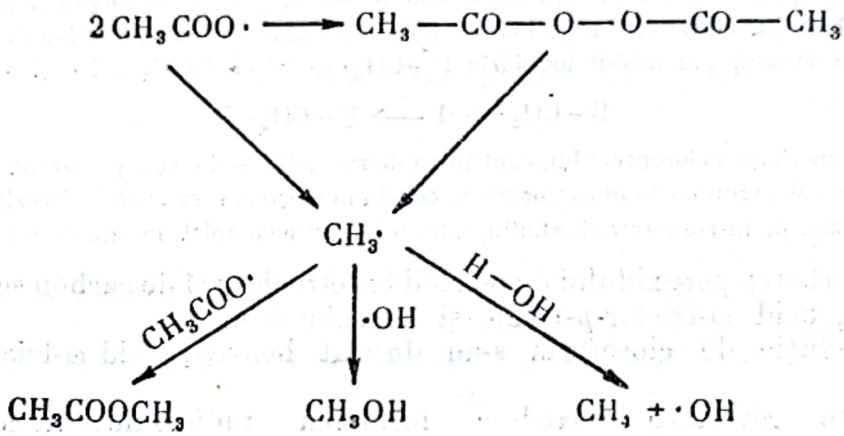
OBȚINEREA ELECTROLITICĂ A RADICALILOR LIBERI

REACȚIA KOLBE

La electroliza acetatului de sodiu, la anod se formează etan și bioxid de carbon. Multă vreme acest fenomen s-a explicat prin descărcarea rapidă a anodului și dimerizarea radicalilor metil.

Era însă neclar, de ce în unele cazuri se formează produși secundari — metan, acetat de metil și alcool metilic.

Astăzi toate particularitățile reacției Kolbe pot fi explicate prin reacțiile caracteristice ale radicalilor carboxil



Formarea radicalilor liberi în reacția Kolbe se confirmă prin metilarea toluenului în celula anodică [36] și prin substituția nucleului piridinic [37], atunci cînd electroliza se efectuează în soluție de piridină.

ELECTROLIZA COMPUȘILOR ORGANO-METALICI DIN SERIA ALIFATICĂ

La electroliza compușilor organo-metalici ai metalelor alcaline, la anod se formează radicali liberi. Astfel, la electroliza etilsodiului (în dietilzinc ca dizolvant), la utilizarea unui anod de plumb se formează tetraetilplumb; produșii gazoși ai reacției constau din etan și etilenă.

Rezultate analoge se obțin la electroliza compușilor organomagnezieni, în mediu de eteri [38].

a) La electroliza bromurii de propilmagneziu în eter etilic, produșii gazoși ai reacției constau din propan, propenă, etilenă și bioxid de carbon: în soluția electrolitului se formează: hexan, alcool etilic, alcool propilic și alcool amilic secundar

$$C_3H_7\cdot + C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 \rightarrow C_3H_8 + CH_3{-}\dot{C}H{-}O{-}C_2H_5$$

$$CH_3{-}\dot{C}H{-}OC_2H_5 \rightarrow CH_3{-}CHO + C_2H_5\cdot$$

$$CH_3{-}CHO + C_3H_7\,MgBr \rightarrow CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

$$2C_2H_5\cdot \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$$

b) La electroliza iodurii de metilmagneziu în eter di-*n*-butiric, radicalul metil extrage hidrogen din pozițiile α și β

1) $CH_3\cdot + C_4H_9O-CH_2-CH_2-CH_2CH_3 \rightarrow$

$\rightarrow CH_4 + C_4H_9O-\dot{C}H-CH_2CH_2CH_3$

$C_4H_9O-\dot{C}H-CH_2CH_2CH_3 \rightarrow n\text{-}C_4H_9\cdot + CH_3CH_2CH_2CHO$

$\downarrow \qquad \downarrow CH_3MgJ$

$C_4H_8 + C_4H_{10} \quad CH_3CH_2\dot{C}H_2-CH(OH)CH_3$

2) $CH_3\cdot + n\text{-}C_4H_9OCH_2-CH_2-CH_2CH_3 \rightarrow$

$\rightarrow CH_4 + C_4H_9OCH_2-\dot{C}H-CH_2CH_3$

$C_4H_9OCH_2-\dot{C}H-CH_2-CH_3 \rightarrow n\text{-}C_4H_9O\cdot + CH_2=CH-CH_2-CH_3$

$\cdot MgI \downarrow$

$n\text{-}C_4H_9OMgI \rightarrow n\text{-}C_4H_9OH$

Din datele electrolizei bromurilor de *n*-butil- , izobutil-, *terț.*- butil și *n*-hexilmagneziu rezultă că la *alungirea catenei radicalului crește tendința lui de dimerizare și scade capacitatea de a reacționa cu dizolvantul.*

La electroliza soluției apoase sau alcoolice de clorură de metilmercur, la catod se depune o substanță neagră, căreia i se atribuie structura de radical liber $CH_3-Hg.$, conținînd un atom de mercur nesaturat. La electroliza soluției de clorură de metilmercur în amoniac lichid se formează de asemenea metilmercur. Această substanță conduce foarte bine curentul electric și nu se amalgamează cu mercur. La temperatură ordinară $CH_3Hg\cdot$ se descompune repede, cu separare de mercur și dimetilmercur [39].

În condiții analoge se poate obține și etilmercur $C_2H_5Hg\cdot$.

S-ar putea ca cele două substanțe să nu fie radicali liberi, ci să reprezinte compuși ai mercurului monovalent, de tipul R—Hg—Hg—R.

REDUCEREA CATODICĂ A COMPUȘILOR CARBONILICI

La reducerea electrolitică a cetonelor și a unor aldehide pe catod de mercur sau plumb, se formează cu randamente bune compuși organo-metalici. Astfel, la reducerea acetonei se formează diizopropilmercur și tetraizopropilplumb, probabil după schema

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=O + 3H\cdot \rightarrow H_2O + H-\dot{C}\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

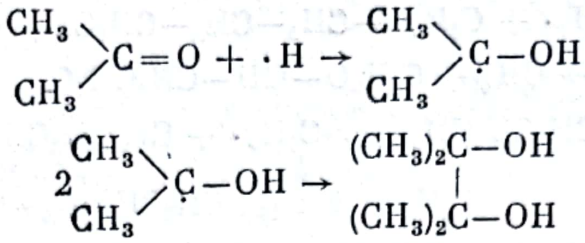
$$2CH_3-\dot{C}H-CH_3 + Hg \rightarrow Hg(C_3H_7)_2$$

$$4CH_3-\dot{C}H-CH_3 + Pb \rightarrow Pb(C_3H_7)_4$$

La reducerea electrolitică a cetonelor se formează de obicei și pinacone, iar la reducerea aldehidelor se formează glicoli. Aceste substanțe sînt, pro-

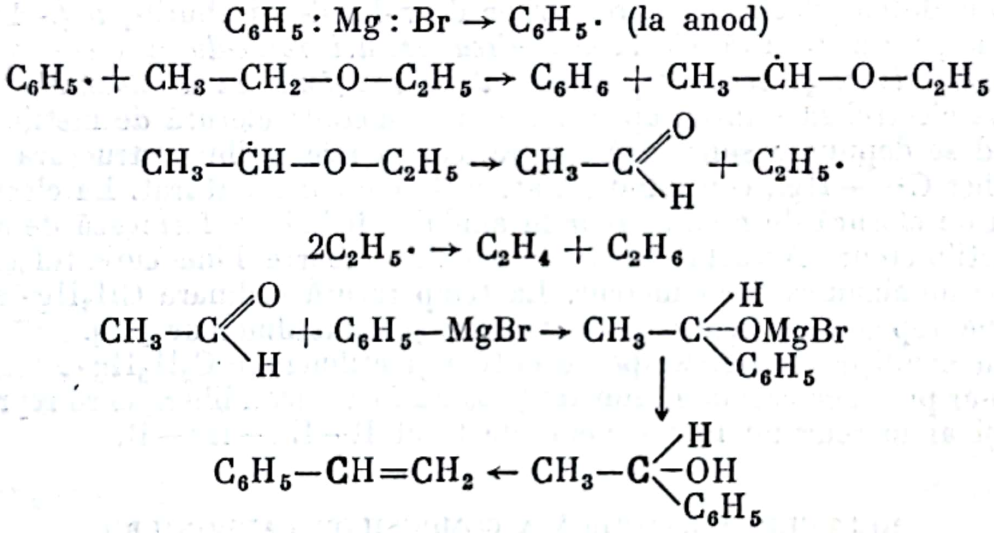
Scanned with OKEN Scanner

babil, dimerii radicalilor liberi intermediari, ce se formează la adiția unui atom de hidrogen la compusul carbonilic



OBȚINEREA RADICALILOR ARIL PRIN ELECTROLIZĂ

Electroliza bromurii de fenilmagneziu în eter uscat dă în special benzen și stiren, urme de bifenil, de *p*-terfenil, de hidrocarburi superioare și o cantitate mică de alcool etilic



Electroliza bromurii de benzilmagneziu, dă randamente bune în dibenzil, deoarece radicalul benzil este mai stabil și deci nu reacționează instantaneu cu dizolvantul, ci se poate întîlni cu un alt radical benzil.

Studiul electrolizei compușilor organo-magnezieni de tipul halogenurilor de arilmagneziu duce la concluzia că radicalii liberi de tipul fenilului trebuie să aibă o energie liberă mai mare și deci să fie mai reactivi, decît radicalii liberi alchil, de tipul etilului, deoarece pentru primii (la obținerea lor prin electroliză) este caracteristică interacțiunea cu dizolvantul, pe cînd pentru ceilalți este caracteristică dimerizarea și disproporționarea.

REACȚIA DIAZOMETANULUI CU HALOGENURILE DIFERITELOR ELEMENTE

Diazometanul reacționează cu clorura, iodura [40] și bromura mercurică [41], dînd halogenura de metilmercur, după ecuația

$$CH_2N_2 + HgX_2 \rightarrow XCH_2HgX + N_2$$

Difenildiazometanul reacționează cu clorura mercurică în mod analog

$$(C_6H_5)_2CN_2 + HgCl_2 \rightarrow N_2 + (C_6H_5)_2CClHgCl$$

În prezența unui exces de diazometan se formează dihalogenometil-mercur.

$$2CH_2N_2 + XHgX \rightarrow XCH_2HgCH_2X + 2N_2$$

La interacțiunea diazometanului cu sărurile organo-mercurice RHgCl se formează doi compuși organo-mercurici simetrici

$$2R{-}HgCl + 2CH_2N_2 \rightarrow 2N_2 + [2RHgCH_2Cl] \rightarrow R_2Hg + (ClCH_2)_2Hg$$

Reacția cu diazometanul se folosește pentru obținerea compușilor organici ai elementelor din grupa a V-a [42].

Diazoderivații alifatici reacționează ușor la 0—5°C cu triclorura de arsen, triclorura de stibiu și triclorura de bismut, dînd de obicei un amestec de derivați mono-, di- și trialchilați ai elementelor respective, a cărui compoziție depinde de raportul reactanților inițiali

$$RCHN_2 + EX_3 \rightarrow RCHXEX_2 + N_2$$
$$RCHN_2 + RCHXEX_2 \rightarrow (RCHX)_2EX + N_2$$
$$RCHN_2 + (RCHX)_3EX \rightarrow (RCHX)_3E + N_2$$

Diazoderivații alifatici reacționează în mod analog cu triclorura și tribromura de fosfor

$$RCHN_2 + PX_3 \rightarrow RCHXPX_2 + N_2$$

Halogenurile fosforului pentavalent, de tipul POX_3 nu reacționează cu diazoderivații alifatici. Spre deosebire de aceștia, pentaclorura de fosfor formează ușor derivați di- și tri- [α-halogenoalchilați] ai fosforului pentavalent.

Halogenurile elementelor grupei a IV-a (staniu, plumb și siliciu) reacționează de asemenea cu diazoderivații alifatici, formînd derivații α halogenoalchilați corespunzători

$$RCHN_2 + EX_4 \rightarrow RCHX{-}EX_3 + N_2$$
$$RCHN_2 + RCHXEX_3 \rightarrow (RCHX)_2EX_2 + N_2$$
$$RCHN_2 + (RCHX)_2EX_2 \rightarrow (RCHX)_3EX + N_2$$
$$RCHN_2 + (RCHX)_3EX \rightarrow (RCHX)_4E + N_2$$

Tetraclorura și tetrabromura de staniu reacționează ușor la 0—5°C, în mediu de benzen, cu diazoderivații alifatici, formînd toți derivații α-halagenoalchilați posibili ai staniului. Tetrafluorura de staniu nu reacționează cu diazoderivații alifatici.

Spre deosebire de halogenurile de staniu, clorura de plumb nu reacționează cu diazoderivații alifatici, probabil din cauză că este practic insolubilă în dizolvanții ce se folosesc de obicei ca mediu de reacție. Tetraacetatul de plumb solubil reacționează cu diazometanul după ecuația

$$CH_2N_2 + Pb(OCOCH_3)_4 \rightarrow N_2 + CH_2(OCOCH_3)_2 + Pb(CH_3COO)_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Clorometilarea la legătura plumb—halogen se produce numai în condiții specifice, la interacțiunea diazometanului cu trietilclorplumbul și cu dietildiclorplumbul, în prezența bronzului de cupru drept catalizator. În absența acestuia reacția nu se produce, nici la încălzire.

Obținerea halogenurilor de halogenoalchil-siliciu din diazoderivați alifatici și tetraclorură sau tetrabromură de siliciu se efectuează la temperaturi de —45—55°C; pentru accelerarea reacției se folosește un catalizator, bronzul de cupru sau sulfatul de cupru anhidru. La interacțiunea tetrafluorurii de siliciu cu diazometanul nu se formează compuși organici ai siliciului.

Dintre compușii organici ai elementelor din grupa a III-a au fost sintetizați cu ajutorul diazoderivaților alifatici numai derivații α-cloralchilați ai taliului.

Datele experimentale referitoare la reacțiile diazoderivaților alifatici cu halogenurile diferitelor elemente arată că aceste reacții au caracter homolitic.

Carbenele. Se numesc carbene biradicali care au un atom de carbon bivalent

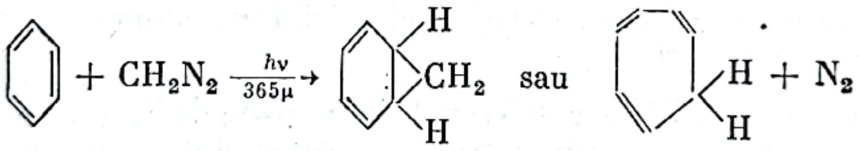
$$R_1R_2C:$$

Cea mai simplă carbenă este metilena liberă, care se formează la descompunerea fotochimică [42a] a diazometanului sau a cetenei, sau la descompunerea acestor substanțe sub acțiunea catalizatorilor (de exemplu a compușilor borului [42b]).

Timpul de înjumătățire al metilenei este aproximativ de două ori mai mare decît al metilului liber. În starea fundamentală, spinii celor doi electroni ai perechii de electroni neparticipanți ai metilenei sînt probabil antiparaleli

$$H_2C: (\uparrow\downarrow)$$

Metilena care se formează la descompunerea fotochimică a diazometanului se poate adiționa la benzen, cu formarea cicloheptatrienei [42c]



În reacția cu tetraclorura de carbon și cu bromtriclormetanul, metilena se intercalează la legătura carbon—halogen [42d], [42e], [42f]

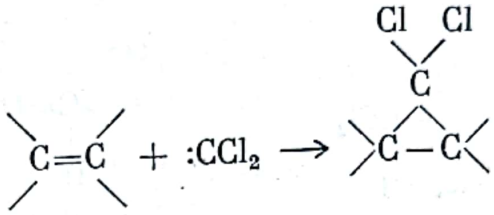
$$CCl_4 + 4CH_2N_2 \xrightarrow{h\nu} ClCH_2{-}\underset{\displaystyle CH_2Cl}{\overset{\displaystyle CH_2Cl}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_2Cl + 4N_2$$

$$BrCCl_3 + 4CH_2N_2 \xrightarrow{h\nu} ClCH_2{-}\underset{\displaystyle CH_2Cl}{\overset{\displaystyle CH_2Br}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_2Cl + 4N_2$$

În ultimul timp, datorită lucrărilor lui Doering [42g], a devenit posibil să se obțină dihalocarbene din trihalogenometani, sub acțiunea *terț.*-butoxidului de potasiu; ele se formează ca produși intermediari nestabili și se pot folosi în sinteze

$$HCX_3 \underset{\text{repede}}{\overset{K^+OC(CH_3)_3}{\rightleftarrows}} :CX_3 \underset{\text{încet}}{\overset{-X^-}{\rightleftarrows}} :CX_2$$

Diclormetilena se adiționează de exemplu la dubla legătură a olefinelor (ciclohexena, 1-hexena, izobutena etc.,) cu formarea unor derivați de ciclopropan



Diclormetilena (diclorcarbena) și dibrommetilena (dibromcarbena) se pot intercala la legătura metal—halogen, cu formarea compușilor organometalici trihalogenometilați, de exemplu [42h], [42i]

$$X-Hg-X + :CX_2 \rightarrow X-Hg-CX_3$$
$$R-Hg-X + :CX_2 \rightarrow R-Hg-CX_3$$

Nenițescu și colaboratorii au obținut dihalocarbene la tratarea cloroformului, bromoformului și a acidului tricloracetic cu cationul de argint [42j]

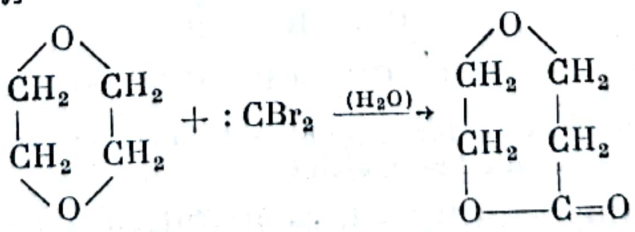
$$CHCl_3 + AgNO_3 \rightarrow :CCl_2 + AgCl + HNO_3$$
$$CHBr_3 + AgNO_3 \rightarrow :CBr_2 + AgBr + HNO_3$$
$$CCl_3-COOH + AgNO_3 \rightarrow :CCl_2 + CO_2 + AgCl + HNO_3$$

și prin descompunerea termică a sării de argint a acidului tricloracetic [42k]

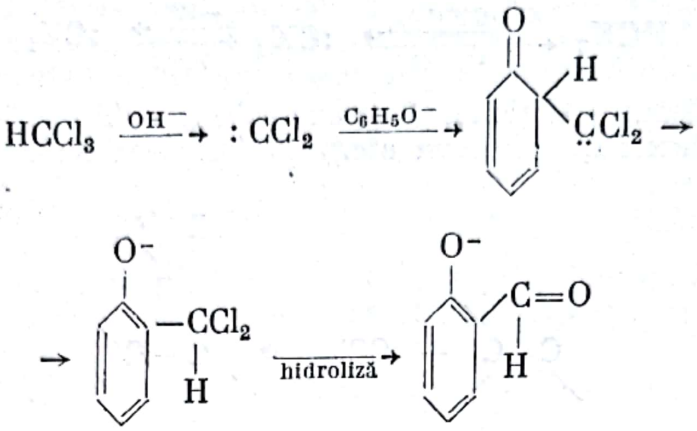
$$Cl_3C-COOAg \rightarrow :CCl_2 + CO_2 + AgCl$$

Diclorcarbena se formează și la descompunerea tricloracetaților de sodiu, potasiu sau amoniu.

La efectuarea reacției bromoformului cu azotatul de argint în dioxan apos, Nenițescu a constatat formarea unei γ-oxa-ε-lactone, ceea ce dovedește în mod neîndoielnic că dihalocarbenele se pot intercala la legătura carbon-oxigen [42j]

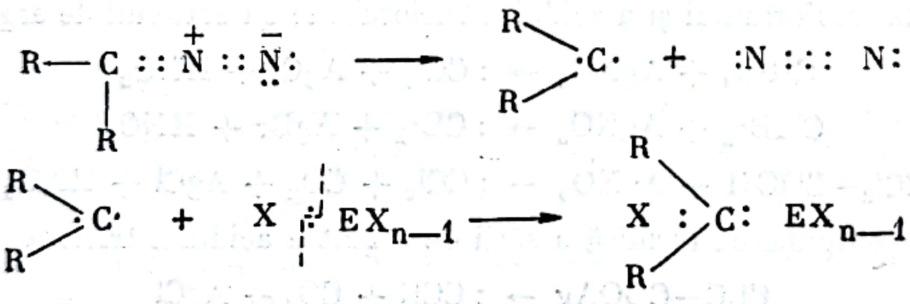


Chimia carbenelor se dezvoltă astăzi foarte repede [42l]. În legătură cu aceasta este necesar să se verifice mecanismul unor reacții cunoscute de mult. De exemplu, astăzi este evident, că reacția Reimer-Tiemann decurge cu formarea intermediară a diclorcarbenei

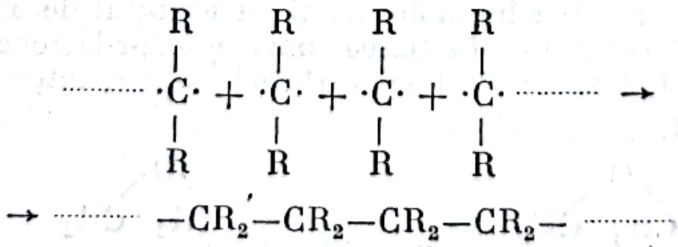


Formarea celui mai simplu biradical, metilena, la descompunerea diazometanului, se poate considera riguros stabilită.

Este probabil că la descompunerea diazoderivaților alifatici superiori se formează în cazul general biradicali-alchilene. La interacțiunea diazoderivaților cu halogenurile diferitelor elemente, alchilenele ce apar în momentul reacției se intercalează la legătura E—C, ceea ce duce la formarea unor noi legături element-carbon



Formarea polialchenelor se produce, probabil, prin polimerizarea biradicalilor alchilene



Această polimerizare a biradicalilor este analogă cu dimerizarea ce se observă deseori la radicalii liberi alchil

$$RCH_2\cdot + \cdot CH_2 - R \rightarrow R-CH_2-CH_2-R$$

Caracterul radicalic al reacțiilor diazoderivaților alifatici cu halogenurile diferitelor elemente se mai confirmă prin aceea că în aceste reacții (de pildă la interacțiunea $RCHN_2$ cu R_3PbX, R_2PbX_2, SiX_4, $RSiX_3$, R_2SiX_2) se folosește drept catalizator bronzul de cupru, adică un catalizator obișnuit al multor reacții, care au loc după mecanismul radicalic.

DESCOMPUNEREA AZO- ȘI DIAZODERIVAȚILOR

Multe reacții de descompunere a azo- și diazoderivaților nu se pot explica dacă ele se consideră ionice. Aceste reacții sînt, probabil, homolitice, adică decurg cu formarea intermediară a radicalilor organici neutri.

Mai jos se descriu cele mai importante reacții de acest tip.

DESCOMPUNEREA ARILAZOTRIARILMETANILOR

Soluțiile fenilazotrifenilmetanului în eter de petrol, xilen, benzoat de etil degajă azot la temperaturi de 80°C, cu formarea trifenilmetilului și a benzenului (dar nu a bifenilului)

$$(C_6H_5)_3C{-}N{=}N{-}C_6H_5 \xrightarrow{R-H} (C_6H_5)_3C\cdot + N_2 + C_6H_6$$

Descompunerea fenilazotrifenilmetanului în benzen sau clorbenzen duce la obținerea bifenilului, respectiv a 4-clorbifenilului cu randament cantitativ

$$(C_6H_5)_3C{-}N{=}N{-}C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_3C\cdot + N_2 + \cdot C_6H_5$$

$$C_6H_5\cdot + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5{-}C_6H_5 + \cdot H$$

$$C_6H_5\cdot + C_6H_5Cl \rightarrow p\text{-}ClC_6H_4{-}C_6H_5 + \cdot H$$

Reacția radicalilor fenil cu dizolvantul este atît de rapidă, încît dimerizarea nu se produce.

La utilizarea ca dizolvanți a: *a*) toluenului, *b*) piridinei, *c*) tetraclorurii de carbon, în produșii de reacție s-au găsit: *a*) un amestec de metilbifenili, *b*) un amestec de fenilpiridine, *c*) trifenilclormetan și clorbenzen.

DESCOMPUNEREA DIAZOACETAȚILOR

Fenildiazoacetatul este o substanță foarte comodă pentru obținerea radicalilor liberi, deoarece aceștia se formează cel mai ușor la descompuneri efectuate în dizolvanți cu putere de disociere redusă, cu constantă dielectrică mică, iar fenildiazoacetatul este ușor solubil în majoritatea dizolvanților organici.

În 1934 Grieve și Hey [45] au arătat că în diferiți dizolvanți fenildiazoacetatul se descompune unimolecular, cu viteză constantă. Viteza de reacție este determinată de etapa în care se produce degajarea de azot

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}OCOCH_3 \rightarrow C_6H_5\cdot + N_2 + \cdot O{-}CO{-}CH_3$$

După părerea autorilor, dizolvantul nu participă la această etapă a reacției. Procesul secundar constă în reacția radicalilor liberi cu dizolvantul

$$C_6H_5\cdot + C_6H_5{-}X \rightarrow C_6H_5{-}C_6H_4{-}X + \cdot H$$

Deoarece independent de natura lui X se formează întotdeauna derivați substituiți în poziția para, rezultă că radicalul fenil este un radical liber nepolar.

Waters [46] a arătat că radicalii aril, obținuți din fenildiazoacetat, au o reactivitate extrem de mare (asemănător radicalilor lui Paneth).

Dizolvanții organici de toate tipurile sînt atacați de produșii de descompunere a fenildiazoacetatului. Descompunerea în *n*-hexan, ciclohexan, eter, dioxan, acetonă, acetat de etil, acetonitril și anhidridă acetică dă în toate cazurile benzen și acid acetic.

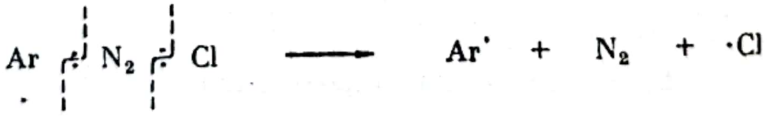
Zincul, ferul, cuprul, staniul, plumbul, sînt atacate la descompunerea fenildiazoacetatului chiar în prezența unui exces de alcalii, ceea ce nu se poate explica în nici un caz prin acțiunea acidului acetic în prezența oxigenului din aer, ci numai prin acțiunea radicalului liber $CH_3COO\cdot$. O dovadă hotărîtoare a existenței radicalilor liberi în această descompunere este formarea compușilor organo-metalici.

Astfel, la descompunerea fenildiazoacetatului în tetraclorură de carbon în prezența mercurului se formează clorura de fenilmercur.

În reacția fenildiazoacetatului cu piridina se formează un amestec de α, β și γ-fenilpiridine, cu un randament total de 60%. Numai radicalii fenil neutri pot reacționa cu formarea unor asemenea produși de reacție.

DESCOMPUNEREA CLORURILOR DE ARILDIAZONIU

În cazul general, în soluțiile apoase acide ale diazoderivaților nu se formează radicali liberi; apariția lor este însă posibilă în dizolvanți neapoși, în care disocierea în ioni este mai puțin probabilă. În aceste condiții clorurile de arildiazoniu se descompun probabil sub forma unui diazoderivat covalent.



Waters [47] a găsit că descompunerea radicalică se produce în alcool, acetonă, acetat de etil, acetonitril și eter. Unele reacții studiate de Waters erau foarte curioase

$$C_6H_5{-}N_2{-}Cl + CH_3{-}CO{-}CH_3 \rightarrow C_6H_6 + ClCH_2COCH_3 + N_2$$

Este clar că în acest caz nu reacționează anionul de clor, inert, ci radicalul Cl. Acetatul de etil și eterul etilic se transformă în acetaldehidă; probabil că la început se clorurează și ei

$$C_6H_5N_2Cl + CH_3CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightarrow [CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3] + N_2 + C_6H_6$$

$$[CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3] + H_2O \rightarrow CH_3CHO + HCl + CH_3COOH;$$

$$C_6H_5N_2Cl + CH_3-CH_2-O-CH_2CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow [CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-O-CH_2CH_3] + C_6H_6 + N_2$$

$$[CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-O-CH_2CH_3] + H_2O \rightarrow CH_3-CHO + HCl + C_2H_5OH$$

Radicalii liberi care se formează la descompunerea ArN_2Cl se pot adiționa la grupa nitril

$$Ar\cdot + \cdot Cl + CH_3-C\equiv N \rightarrow CH_3-CCl=N-Ar$$

$$CH_3-CCl=N-Ar + H_2O \rightarrow CH_3CO-NH-Ar + HCl$$

Meerwein și colaboratorii considerau că aceste reacții și alte reacții analoge sînt ionice, sensul adiției fiind determinat de grupa eterică, carbonilică sau nitril

$$C_6H_5-\overset{+}{C}H=\overset{-}{C}H-\overset{+}{C}\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OR\end{matrix} \rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\underset{\underset{N_2C_6H_5}{|}}{CH}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OR\end{matrix} \rightarrow$$

$$\uparrow Cl^- \quad \uparrow N\equiv\underset{+}{N}-C_6H_5$$

$$\rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OR\end{matrix} + N_2$$

Koelsh [48] a descris însă unele exemple de adiție, care nu pot fi explicate prin schema polară a lui Meerwein.

Astfel, clorura de fenildiazoniu în soluție de acetonă care conține puțină clorură cuprică reacționează cu acrilonitrilul în modul următor

$$CH_2=CH-C\equiv N + C_6H_5N_2Cl \rightarrow C_6H_5CH_2-CHCl-C\equiv N + N_2$$

Adiția clorurii de fenildiazoniu la acidul crotonic și la esterii acidului cinamic are loc după schema

$$CH_3-CH=CH-COOH + C_6H_5N_2Cl \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-COOH + N_2$$

$$C_6H_5-CH=CH-COOC_2H_5 + C_6H_5N_2Cl \rightarrow C_6H_5-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5$$

Aceste nepotriviri cu schema polară a lui Meerwein arată în mod cert că este vorba de un mecanism prin radicali liberi.

La adiția radicalului fenil la molecula de acrilonitril se pot forma radicalii intermediari (I) sau (II)

$$C_6H_5\cdot + CH_2=CH-C\equiv N \rightarrow \begin{cases} C_6H_5-CH_2-\dot{C}H-C\equiv N & (I) \\ \text{sau} \\ \dot{C}H_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-C\equiv N & (II) \end{cases}$$

În realitate adiția radicalului fenil la acrilonitril trebuie să se facă mai ușor la grupa metilen, deoarece radicalul (I) este mai sărac în energie (mai stabil), datorită conjugării electronului impar cu electronii π ai grupei nitril

$$C_6H_5-CH_2-\overset{(\cdot)}{C}H-C\equiv\overset{(\cdot)}{N}$$

În radicalul (II) nu există asemenea posibilități de conjugare și electronul este localizat la un singur atom de carbon.

În cazul adiției la acidul cinamic, din cei doi radicali

$$C_6H_5-\dot{C}H-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5 \quad \text{(III)} \qquad \text{și} \qquad C_6H_5-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-\dot{C}H-COOC_2H_5 \quad \text{(IV)}$$

mai stabil este radicalul (III), datorită interacțiunii electronului impar cu electronii π ai nucleului aromatic.

După părerea lui Koelsh, rolul sării de cupru constă în extragerea unui electron din radical, cu formarea unui cation de care se pot apropia anionii de halogen

$$CH_3-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-\dot{C}H-COOH + Cu^{++} \rightarrow CH_3-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-\overset{+}{C}H-COOH \xrightarrow{Cl^-}$$

$$\rightarrow CH_3-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-COOH$$

Atomul de clor, pus în libertate la disocierea inițială a clorurii de fenildiazoniu oxidează Cu^+ la Cu^{2+}

$$Cl\cdot + Cu^+ \rightarrow Cl^- + Cu^{2+}$$

Reacțiile de tipul $ArN_2X \rightarrow ArX + N_2$, care necesită de obicei catalizatori ca săruri de cupru monovalent sau cupru metalic (reacția Sandmeyer și reacția Gatterman) sînt probabil de asemenea reacții radicalice și nu ionice [49] .

Descompunerea diazohidraților a fost studiată încă în 1895 de Bamberger. Vrînd să găsească o metodă comodă pentru sinteza derivaților bifenilului, Gomberg și colaboratorii au continuat cercetările lui Bamberger și au descoperit reacția

$$Ar-N=N-OH + \langle\bigcirc\rangle X \rightarrow Ar-\langle\bigcirc\rangle-X + N_2 + H_2O$$

care a căpătat o mare importanță sintetică („reacția Gomberg").

Această reacție are de asemenea un caracter radicalic, deoarece indiferent de natura lui X, radicalul aril din arildiazohidrat intră întotdeauna în poziția para sau orto față de substituentul existent.

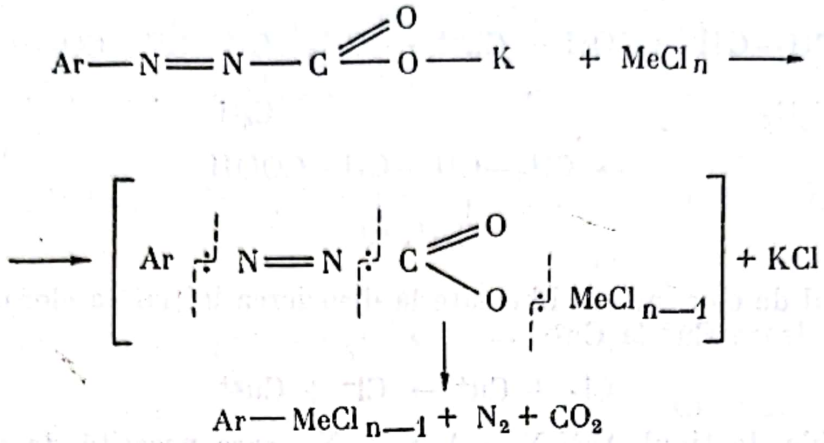
Descompunerea *sin*-diazocianurilor în dizolvanți neionizați este catalizată de pulberea de cupru și dă radicalii liberi aril și cian, care reacționează cu dizolvantul. Aceasta arată că concepția lui Hantsch, conform căreia radicalii vecini se unesc instantaneu după degajarea azotului, este greșită.

DESCOMPUNEREA DIAZODERIVAȚILOR ȘI A SĂRURILOR DUBLE DE DIAZONIU, DUCÎND LA FORMAREA COMPUȘILOR ORGANO-METALICI

Descompunerea diazoderivaților și a sărurilor duble de diazoniu, care duce la formarea compușilor organo-metalici a fost mult cercetată, în scopuri pur sintetice. Mecanismul acestor reacții nu a fost studiat însă suficient. După cum se va vedea din cele expuse mai jos, asemenea reacții pot fi atît homolitice, cît și heterolitice.

Există trei metode de sinteză a compușilor organo-metalici, care se aseamănă în ceea ce privește condițiile de efectuare; aceste condiții favorizează de obicei mecanismul radicalic. Este vorba despre metoda lui Nesmeianov, metoda lui Waters și metoda de sinteză prin intermediul arilazocarboxilaților.

La tratarea arilazocarboxilatului de potasiu cu cloruri de metale grele se formează compușii organo-metalici



$$Ar-MeCl_{n-1} + N_2 + CO_2$$

(Me = Hg, As, Sb)

Reacția are caracter radicalic [50].

Metoda lui Waters (1937) constă în interacțiunea clorurilor de arildiazoniu cu pulbere metalică în dizolvanți organici [51], [52]

$$ArHgX \xleftarrow{Hg} ArN_2X \xrightarrow{Sb} Ar_3SbX_2$$

$$Sn \swarrow \qquad \searrow As$$

$$Ar_2SnX_2 \qquad Ar_3AsX_2$$

Din cauza randamentelor scăzute metoda nu are importanță preparativă.

Cea mai importantă metodă de sinteză a compușilor organo-metalici prin intermediul diazoderivaților este metoda sărurilor duble de diazoniu sau metoda lui Nesmeianov care constă în descompunerea sărurilor duble ale halogenurilor de arildiazoniu și halogenurilor de metale grele cu pulbere metalică, în mediu de acetonă sau de acetat de etil.

Metoda a fost descoperită în anul 1929, în cazul compușilor organomercurici [53]

$$ArN_2Cl \cdot HgCl_2 + 2Cu \rightarrow Ar-HgCl + N_2 + Cu_2Cl_2$$

În anii următori metoda a fost extinsă la sinteza compușilor organici ai staniului, plumbului, taliului, bismutului, arsenului și stibiului [50] [54].

În majoritatea cazurilor reacția are loc după schema

$$(ArN_2X)_m \cdot MeX_n + \frac{2m}{p} Me' \rightarrow Ar_mMeX_{n-m} + \frac{m}{p} Me'X_p + N_2{}^*)$$

*) Me — metal ce se arilează, cu valență egală cu n; Me′ — metal reducător, cu valență egală cu p.

Mecanismul reacțiilor diazoderivaților, ducînd la sinteza compușilor organo-metalici și în particular mecanismul reacției Nesmeianov nu este încă complet lămurit, cu tot numărul mare de cercetări întreprinse în această direcție.

Waters, care a cercetat amănunțit reacțiile radicalice ale diazoderivaților în dizolvanți organici (cloruri de arildiazoniu, diazoacetați), a ajuns la concluzia că și reacția Nesmeianov are caracter radicalic, homolitic [55].

Se consideră că principala dovadă în sprijinul caracterului homolitic al reacției Nesmeianov este natura proceselor secundare, care reprezintă reacțiile radicalilor liberi aril cu dizolvantul.

Trebuie menționat, că în urma lucrărilor lui Waters, punctul de vedere asupra caracterului homolitic al reacției Nesmeianov a fost recunoscut unanim. În ultimul timp, la cercetarea mecanismului reacției Nesmeianov s-au obținut însă o serie de date, care implică reconsiderarea critică a acestui punct de vedere [56] .

Principala dovadă în favoarea caracterului homolitic al reacției Nesmeianov constă în formarea produșilor secundari prin intermediul unor reacții cu caracter net radicalic. Dar acest fapt se poate explica și în alt mod.

Sărurile duble de diazoniu pot participa în dizolvanți organici la o reacție de schimb, de exemplu

$$ArN_2Cl \cdot FeCl_3 \begin{cases} \xrightarrow{HgCl_2} ArN_2Cl \cdot HgCl_2 \\ \xrightarrow{SbCl_3} ArN_2Cl \cdot SbCl_3 \\ \xrightarrow{AsCl_3} ArN_2Cl \cdot AsCl_3 \\ \xrightarrow{BiCl_3} ArN_2Cl \cdot BiCl_3 \end{cases}$$

Este probabil că în dizolvanți organici sărurile duble de diazoniu cu clorura ferică sînt parțial disociate

$$ArN_2Cl \cdot FeCl_3 \rightleftarrows ArN_2Cl + FeCl_3$$

La adăugarea clorurii unui metal greu se formează o sare mai greu solubilă

$$ArN_2Cl + MeCl_n \rightarrow ArN_2Cl \cdot MeCl_n$$

Deoarece sărurile duble de diazoniu se pot disocia cu formarea diazoniului liber, este clar că în condițiile reacției Nesmeianov există întotdeauna o cantitate mică de arildiazoniu liber*). Descompunerea ArN_2Cl cu pulbere metalică (sau descompunerea termică) duc bineînțeles la formarea radicalilor liberi (și a clorului atomic), care reacționează cu dizolvantul. Deci această reacție este o reacție secundară în raport cu reacția sării duble de diazoniu cu metalul, care duce la formarea compusului organo-metalic.

Ipoteza asupra caracterului heterolitic al descompunerii sărurilor duble de diazoniu a apărut în urma cercetării relației între viteza de reacție și natura substituientului X

$$X-C_6H_4-SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl + Fe \rightarrow X-C_6H_4(C_6H_5)SbCl_3 + N_2 + FeCl_2$$

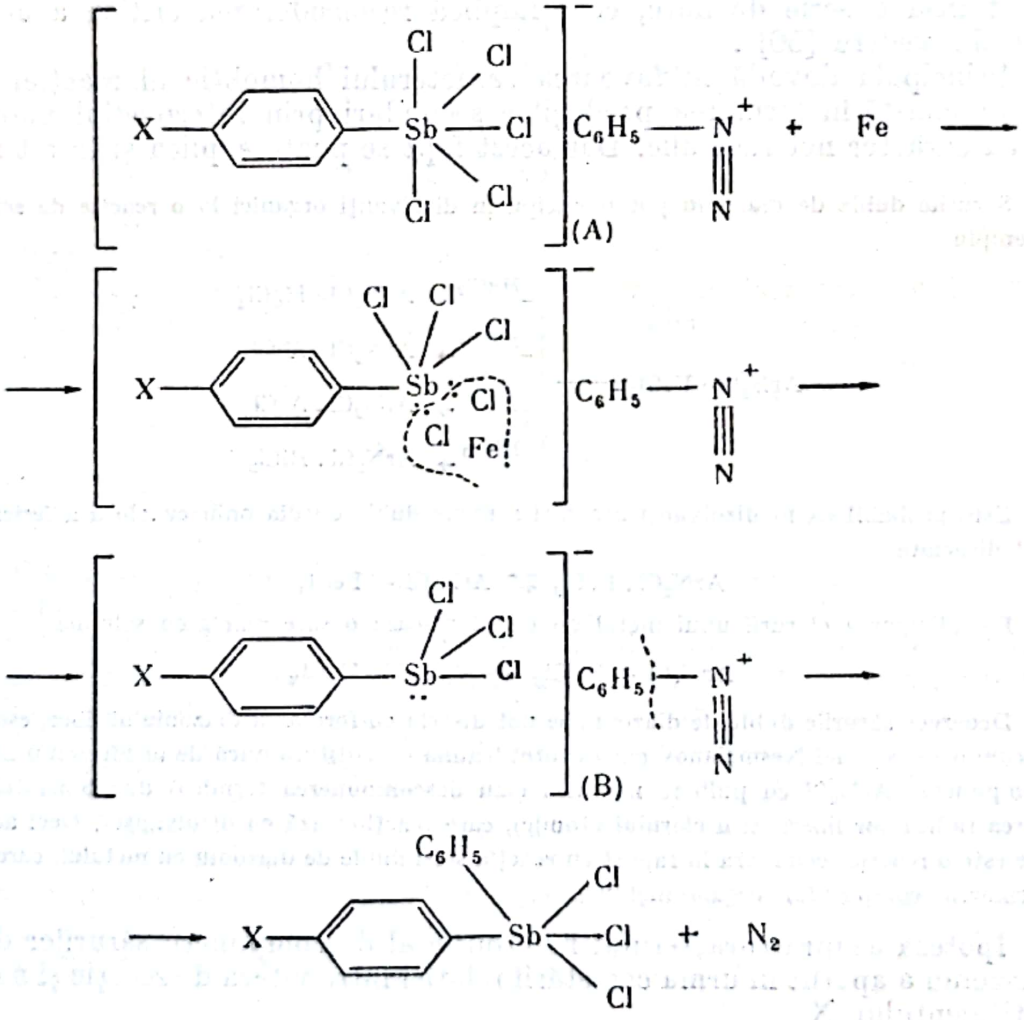
*) Proprietatea sărurilor duble de diazoniu de a se disocia în acetonă cu formarea arildiazoniului liber este confirmată și de cercetările cinetice.

S-a constatat că substituenţii X măresc viteza de reacţie în aceeaşi ordine, în care cresc proprietăţile lor respingătoare de electroni

$$NO_2 < Cl < H < CH_3 < C_2H_5O^-$$

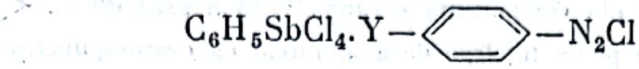
Deoarece mărimea densităţii electronice nu este un factor hotărîtor în reacţiile radicalice (v.p. 252), această relaţie simplă între viteza de reacţie şi proprietăţile electronegative ale substituienţilor nu poate fi înţeleasă, dacă această reacţie se consideră homolitică.

Dimpotrivă, relaţia observată se poate explica, în ipoteza că descompunerea sărurilor duble cu pulbere de fier are caracter heterolitic, decurgînd, de exemplu, după schema



Este evident că descompunerea sării duble (B) ce se formează intermediar (adiţia cationului Ar^+ la perechea de electroni neparticipanţi a stibiului) se va produce mai uşor în cazul substituenţilor de ordinul I şi mai greu în cazul substituenţilor de ordinul II.

Relația între viteza de descompunere a sărurilor duble



și natura substituentului *Y* (v. p. 338) concordă de asemenea cu ipoteza asupra mecanismului heterolitic al reacției cercetate (la creșterea proprietăților respingătoare de electroni ale substituenților, viteza de reacție scade).

Rezultate analoge se obțin și la studiul stabilității sărurilor duble de diazoniu de tipul $ArSbCl_2.Ar'N_2Cl$, care de obicei se descompune ușor în acetonă sau acetat de etil, după ecuația

$$ArSbCl_2.Ar'N_2Cl \rightarrow ArAr'SbCl_3 + N_2$$

Stabilitatea sărurilor de tipul $ArSbCl_2.Ar'N_2Cl$ variază atît în funcție de natura lui Ar', cît și a lui Ar. Cînd substituenții de ordinul I se găsesc în radicalul derivatului organic al stibiului, ei micșorează stabilitatea, iar atunci cînd ei se găsesc în radicalul componentei diazoice ei măresc stabilitatea sărurilor duble. Dimpotrivă, substituenții de ordinul II măresc stabilitatea sării duble atunci cînd ei se găsesc în radicalul organo-stibic și o micșorează atunci cînd ei se găsesc în radicalul componentei diazoice. Multe săruri (în special cele ce conțin substituenți de ordinul II în radicalul componentei diazoice și substituenți de ordinul I în radicalul derivatului organostibic) nu pot exista, și în toate încercările de a le obține ele se descompun instantaneu, cu formarea triclorurii de diarilstibiu.

În tabela 5.8 se dau date referitoare la stabilitatea sărurilor duble de diazoniu ale arildiclorstibinelor, obținute după reacția

$$ArSbCl_2 + Ar'N_2Cl.FeCl_3 \rightarrow ArSbCl_2.Ar'N_2Cl + FeCl_3$$

Tabela 5.8)*

Stabilitatea sărurilor duble X–C$_6$H$_4$–SbCl$_2$.Y–C$_6$H$_4$–N$_2$Cl în funcție de natura lui X și Y

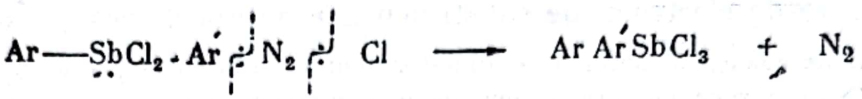
Nr.	Substituentul Y	Substituentul X			
		p-O_2N–	*p*-H_2NO_2S–	*p*-H	*p*-CH_3
1.	*p*-O_2N–	–	–	–	–
2.	*m*-O_2N–	–	–	–	–
3.	*p*-C_2H_5OOC–	–	–	–	–
4.	*p*-CH_3–C(=O)–	±	–	–	–
5.	*p*-H–	±	±	±	–
6.	*p*-CH_3–	±		±	±
7.	*p*-CH_3O–	±		±	±
8.	*p*-C_2H_5O–		±	±	
9.	*p*-$(CH_3)_2N$–	±	±	±	±

*) + sarea dublă s-a obținut; – sarea nu poate exista (se descompune); pătratul gol arată că sarea respectivă nu s-a cercetat.

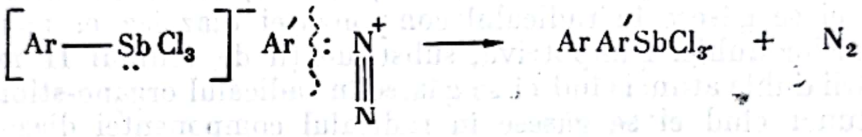
Scanned with OKEN Scanner

Cea mai interesantă este existența unor anumite relații între stabilitatea sărurilor cercetate și natura radicalului din componenta organo-stibică a sării duble.

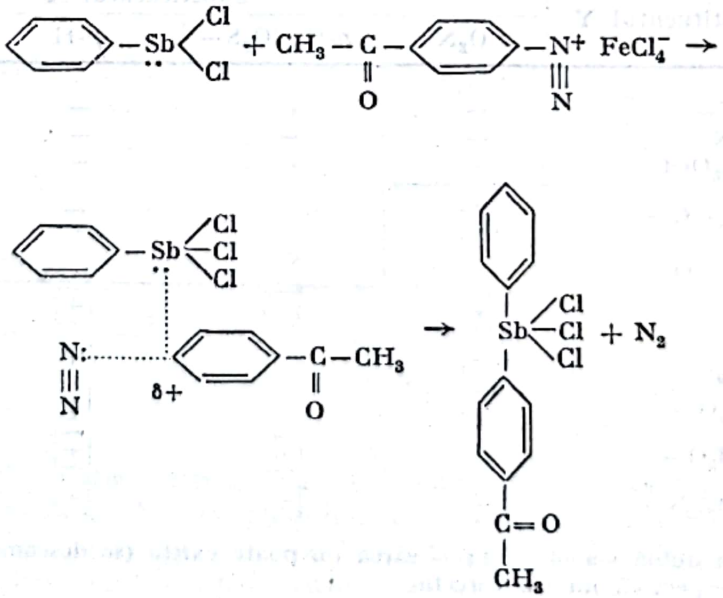
Acest fenomen nu se poate înțelege dacă admitem că descompunerea sărurilor duble de diazoniu este o reacție radicalică, așa cum s-a crezut pînă în prezent.



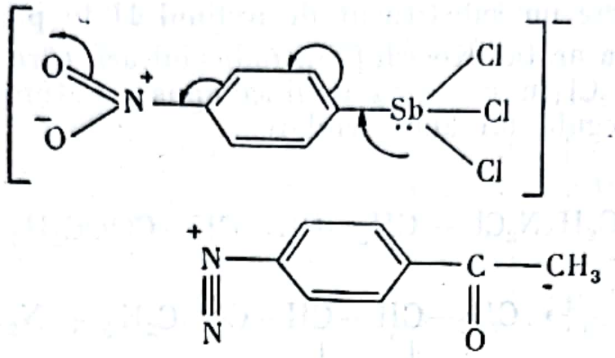
Dacă dimpotrivă, presupunem că această reacție este heterolitică



atunci relația între stabilitatea sărurilor $ArSbCl_2.Ar'N_2Cl$ și natura lui X se poate explica. Probabil că instabilitatea sărurilor duble de diazoniu, substituite cu radicali de ordinul II în componenta diazoică, se datorește interacțiunii anionului compusului organo-stibic cu cationul de aril-diazoniu; această interacțiune este determinată la rîndul său pe de o parte de existența unei perechi de electroni neparticipanți la atomul de stibiu, iar pe de altă parte, de existența unei sarcini pozitive parțiale la atomul de carbon al nucleului benzenic legat de azot, datorită atragerii electronilor de către subtituentul de ordinul II, de exemplu



Introducerea substituenților de ordinul II în poziția orto și para a radicalului fenildiclorstibinei trebuie să ducă la atragerea perechii de electroni neparticipanți a atomului de stibiu spre nucleul benzenic



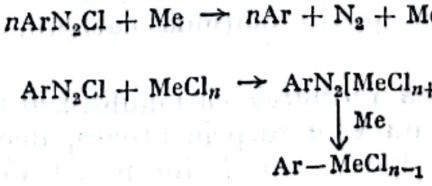
Ca urmare, interacțiunea atomului de stibiu cu atomul de carbon al radicalului de diazoniu va scădea și deci stabilitatea sării duble va crește. Aceasta explică, probabil, proprietatea *para*-nitrofenildiclorstibinei de a da săruri duble stabile cu halogenurile de arildiazoniu, chiar în cazul cînd radicalul de diazoniu conține un substituent de ordinul II (acetil).

Astfel, materialul expus mai sus constituie o dovadă în favoarea caracterului heterolitic al reacției Nesmeianov *).

DESCOMPUNEREA FLUOBORAȚILOR DE ARILDIAZONIU

Exemple sigure de reacții heterolitice ale diazoderivaților în dizolvanți organici sînt procesele de descompunere a fluoboraților de arildiazoniu, cu formare de cationi aril, studiate de A. N. Nesmeianov și colaboratori.

*) Este probabil că sinteza compușilor organo-metalici după Waters (v. p. 334) decurge cu formarea intermediară a sărurilor duble de diazoniu cu clorurile metalice și că ea constituie o variantă a metodei lui Nesmeianov



Pe cînd radicalul aril, ce apare la descompunerea clorurii de arildiazoniu, intră în poziţiile orto sau para atît faţă de substituenţii de ordinul I, cît şi faţă de substituenţii de ordinul II ai nucleului benzenic, cationul aril care se formează la descompunerea fluoboraţilor de arildiazoniu se supune ca orice reactant electrofil, regulilor de orientare şi intră în nucleul benzenic ce conţine un substituent de ordinul II în poziţia meta [57].

După cum a arătat Koelsh [58], radicalul aril care se formează la descompunerea ArN_2Cl în prezenţa unui compus nesaturat se adiţionează la acesta contrar regulii lui Markovnikov

$$C_6H_5N_2Cl + CH_3-CH=CH-COOC_2H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5 + N_2$$

Cationul fenil, care se formează la descompunerea fluoboratului de fenil diazoniu, fiind o particulă încărcată pozitiv se adiţionează însă la compuşii nesaturaţi în conformitate cu regula lui Markovnikov [57].

La descompunerea fluoboratului de fenildiazoniu în brombenzen şi clorbenzen s-au putut sintetiza săruri de difenilbromoniu şi difenilcloroniu [59]

$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N \; BF_4^- + C_6H_5-\ddot{Br}: \longrightarrow \left[C_6H_5-\overset{\displaystyle \cdot\cdot}{\underset{\displaystyle \cdot\cdot}{Br}}-C_6H_5\right]^+ BF_4^- + N_2$$

$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N \; BF_4^- + C_6H_5-\ddot{Cl}: \longrightarrow \left[C_6H_5-\overset{\displaystyle \cdot\cdot}{\underset{\displaystyle \cdot\cdot}{Cl}}-C_6H_5\right]^+ BF_4^- + N_2$$

La descompunerea în brombenzen şi în clorbenzen a fenildiazoacetatului, care dă, după cum se ştie, radicali fenil nu se formează compuşi de bromoniu şi de cloroniu. Acest rezultat este uşor de înţeles, deoarece este probabil că la perechea de electroni neparticipanţi a clorului sau bromului din $C_6H_5\ddot{X}:$ se poate adiţiona cationul aril, dar nu radicalul aril.

Trebuie menţionat că formarea cationului aril la descompunerea fluoboratului de arildiazoniu nu este surprinzătoare, deoarece este însoţită de formarea anionului BF_4^-, foarte stabil din punct de vedere energetic.

DESCOMPUNEREA SĂRURILOR DE IODONIU

Există o mare asemănare între descompunerea diferiților diazoderivați și descompunerea sărurilor de iodoniu sub acțiunea pulberilor metalice.

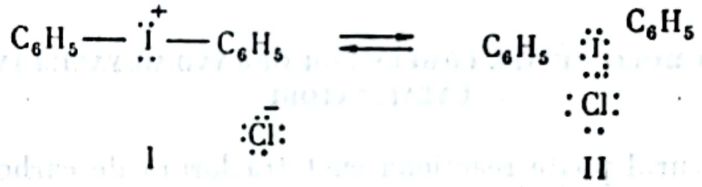
Sandin, Mc Clure și Yrwin [60] au arătat că la fierberea iodurii de difeniliodoniu cu alcool *n*-propilic în prezența mercurului metalic se formează o anumită cantitate de iodură de fenilmercur

$$(C_6H_5)_2II + Hg \rightarrow C_6H_5HgI + C_6H_5I$$

În aceleași condiții, clorura de difeniliodoniu dă clorură de fenilmercur cu randament de 40%. Reacția sa produce într-o anumită măsură chiar în apă la fierbere, în prezența varului.

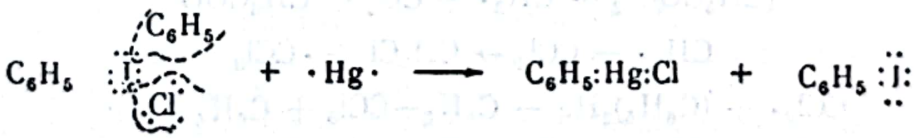
La fierberea iodurii de difeniliodoniu în alcool *n*-propilic, în prezența pulberii de telur, se formează difeniltelur; în soluție apoasă de sulfură de sodiu, care conține pulbere de stibiu, iodura de difeniliodoniu dă sulfură de trifenilstibiu.

Aceste reacții se aseamănă atît de mult cu reacțiile homolitice de descompunere a sărurilor de arildiazoniu cu pulberi metalice, încît Sandin, Mc Clure și Yrwin au presupus că există un echilibru între sărurile de iodoniu și complexul covalent, în care la atomul de iod există mai mult decît opt electroni de valență (la formarea legăturilor de valență participă și electronii d)

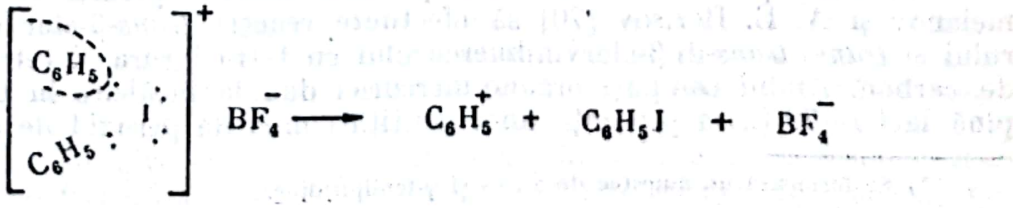


I II

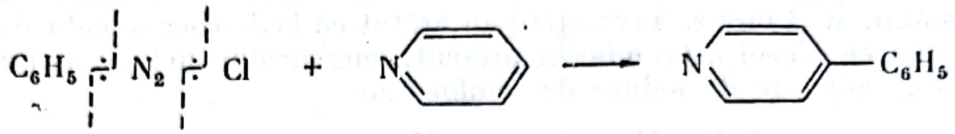
Probabil că descompunerea sărurilor de iodoniu are loc, cel puțin parțial, homolitic, în forma covalentă (II), cu formare de radicali liberi aril și de halogen atomic; radicalii aril, atacînd metalul dau compusul organo-metalic



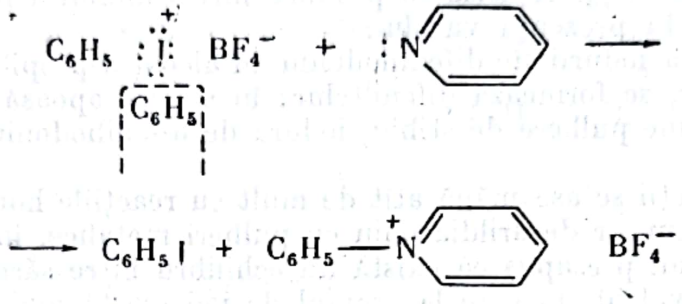
Este interesant că la descompunerea fluoboratului de difeniliodoniu se formează, probabil, cationi fenil și nu radicali fenil



Pe cînd radicalul fenil care se formează la descompunerea clorurii de fenildiazoniu intră în nucleul piridinei*), cationul fenil, care se formează la descompunerea fluoboratului de difeniliodoniu, se adiţionează la perechea



de electroni neparticipanţi ai azotului dînd o sare de fenilpiridiniu cu randament de 88% după cum au arătat L. G. Makarova şi A. N. Nesmeianov



Spre deosebire de iodura şi clorura de difeniliodoniu, fluoboratul de difeniliodoniu nu formează nici un fel de compus organo-mercuric cu mercurul metalic.

REACŢIILE HOMOLITICE ALE COMPUŞILOR ORGANO-METALICI INIŢIATE DE CATALIZATORI

Difenilmercurul poate reacţiona cu tetraclorura de carbon la încălzire, în prezenţa peroxidului de benzoil sau de acetil, fără iradiere cu lumină ultravioletă. În prezenţa peroxidului de acetil se formează clorura de fenilmercur, feniltriclormetan şi hexacloretan. Mersul reacţiei poate fi reprezentat prin următoarea schemă

$$(CH_3COO)_2 \rightarrow CH_3\cdot + CO_2 + CH_3COO\cdot$$

$$CH_3\cdot + CCl_4 \rightarrow CH_3Cl + \cdot CCl_3$$

$$CCl_3\cdot + (C_6H_5)_2Hg \rightarrow C_6H_5{-}CCl_3 + C_6H_5{-}Hg\cdot$$

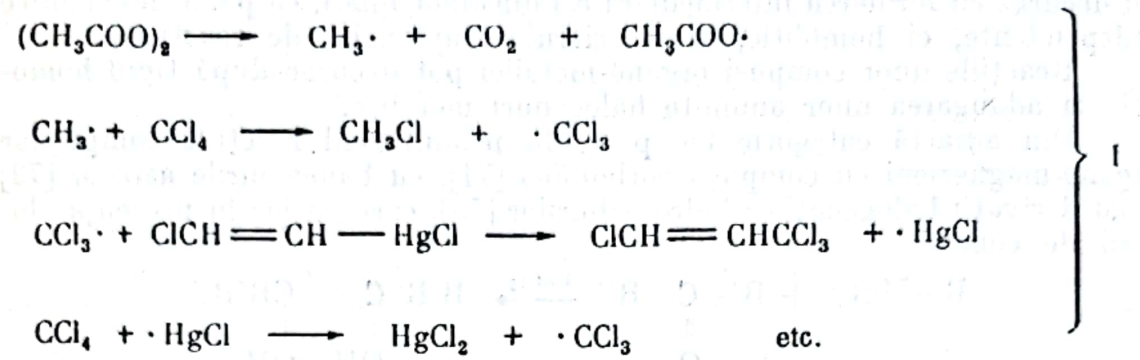
$$C_6H_5{-}Hg\cdot + CCl_4 \rightarrow C_6H_5{-}HgCl + \cdot CCl_3$$

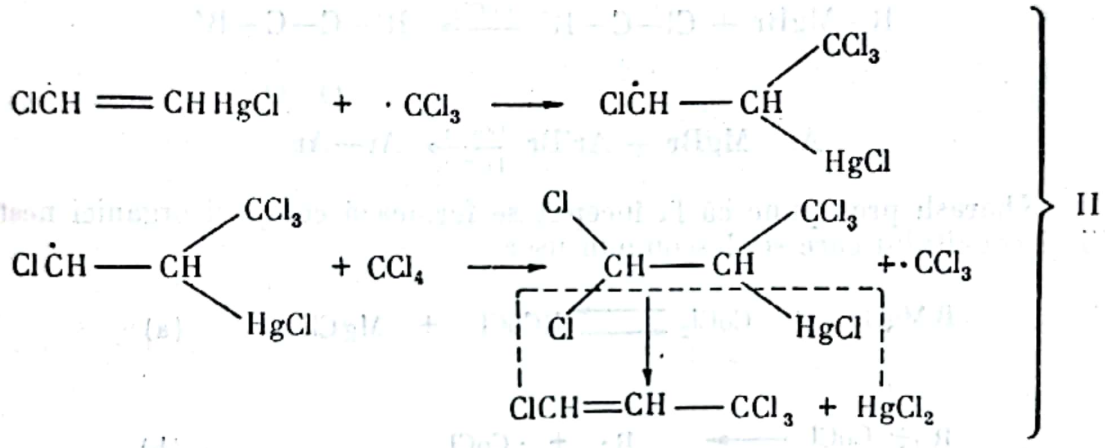
$$2\cdot CCl_3 \rightarrow CCl_3{-}CCl_3$$

Utilizarea peroxizilor organici drept catalizatori i-a permis lui A. N. Nesmeianov şi A. E. Borisov [70] să efectueze reacţia *trans*-β-clorvinilmercurului şi *trans*, *trans*-di-β-clorvinilmercurului cu tetraclorura şi tetrabromura de carbon. Ambii compuşi organo-mercurici dau la încălzire în tub închis pînă la 60—70°C, în prezenţa unor cantităţi mici de peroxid de acetil sau

*) Se formează un amestec de α-, β- şi γ-fenilpiridine.

de benzoil, 1,3,3,3-tetraclor-1-propenă și clorură mercurică. Pentru această reacție înlănțuită A. E. Borisov discută două scheme





Formarea calomelului, ca produs secundar de reacție, nu rezolvă problema valabilității schemelor I sau II, deoarece calomelul s-ar putea forma fie prin dimerizarea radicalului HgCl· (schema I), fie prin reacția

$$HgCl_2 + \cdot CCl_3 \rightarrow \cdot HgCl + CCl_4 \text{ (schema II)}$$

Schema I, de schimb direct, se confirmă prin faptul că în condiții analoge reacția difenilmercurului cu tetraclorura de carbon decurge în același mod: se formează feniltriclormetan și clorura de fenilmercur. Un asemenea mers al reacției este greu de explicat printr-o schemă de adiție asemănătoare schemei II.

În condiții asemănătoare, clorura de β-clorvinilmercur reacționează în soluție benzenică cu tetrabromura de carbon, în prezența peroxidului, dînd 1-clor-3,3,3-tribrom-1-propenă.

Este interesant că reacția fotochimică a difenilmercurului cu tetraclorura de carbon și aceeași reacție în prezența peroxizilor duce la formarea unor substanțe diferite. Astfel, în ultimul caz A. E. Borisov a putut să constate formarea clorurii de fenilmercur, a feniltriclormetanului și a hexacloretanului. În cazul reacției fotochimice între difenilmercur și tetraclorura de carbon se formează clorură de fenilmercur și clorbenzen: feniltriclor-

metanul nu a fost identificat. Prin urmare, nu se poate presupune că reacţia fotochimică şi reacţia iniţiată de peroxizi decurg prin aceleaşi stadii intermediare. De aceea, s-ar putea crede că cel puţin una din reacţiile cercetate nu decurge cu formarea intermediară a radicalilor liberi, ca particule cinetice independente, ci homolitic, în interiorul complexului de reacţie*).

Reacţiile unor compuşi organo-metalici pot decurge după tipul homolitic la adăugarea unor anumite halogenuri metalice.

Din această categorie fac parte în primul rînd reacţiile compuşilor organo-magnezieni cu compuşii carbonilici [71], cu halogenurile acizilor [72] şi cu derivaţii halogenaţi ai hidrocarburilor [73], care au loc în prezenţa clorurii de cobalt

$$R{-}MgBr + R'{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R'' \xrightarrow{CoCl_2} R'R''\underset{\underset{OH}{|}}{C}{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}R'R''$$

$$R{-}MgBr + Cl{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R' \xrightarrow{CoCl_2} R'{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R'$$

$$Ar{-}MgBr + Ar'Br \xrightarrow[\text{la rece}]{CoCl_2} Ar{-}Ar$$

Kharash presupune că la început se formează compuşi organici nestabili ai cobaltului care se descompun uşor

$$RMgBr + CoCl_2 \rightleftharpoons RCoCl + MgClBr \qquad (a)$$

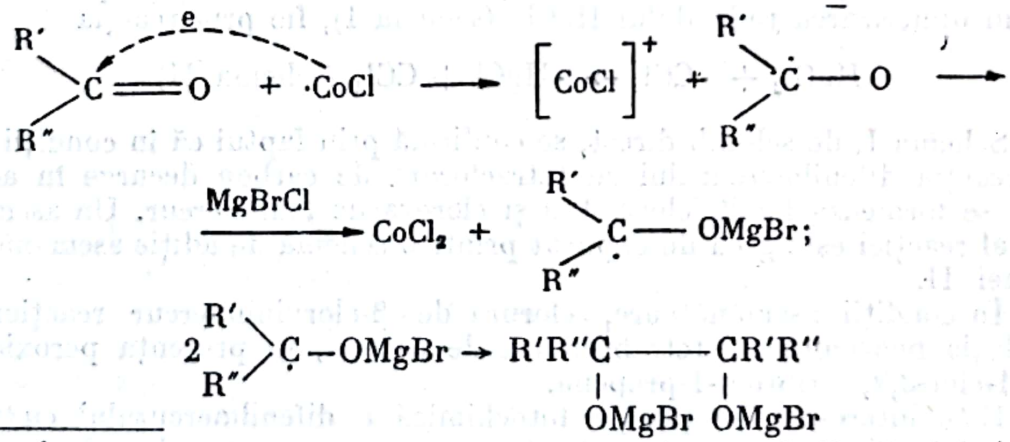
$$R\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{|}}CoCl \longrightarrow R\cdot + \cdot CoCl \qquad (b)$$

Reacţia cu cetonele decurge apoi după următoarea schemă

$$\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + \cdot CoCl \longrightarrow [CoCl]^+ + \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!\dot{C}{-}O \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{MgBrCl} CoCl_2 + \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!\dot{C}{-}OMgBr;$$

$$2\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!\dot{C}{-}OMgBr \rightarrow R'R''\underset{\underset{OMgBr}{|}}{C}{-}\underset{\underset{OMgBr}{|}}{C}R'R''$$



*) În cazul general trebuie avut în vedere că reactivitatea radicalilor liberi depinde de temperatură (de exemplu radicalii alchil reacţionează cu benzenul numai la temperaturi de peste 300°C. Dar diferenţa de temperatură între descompunerea fotochimică a difenilmercurului în tetraclorură de carbon şi descompunerea sub influenţa peroxizilor este atît de mică, încît ea nu poate determina deosebirea de reactivitate a radicalilor fenil, dacă aceştia ar exista în ambele cazuri ca particule cinetice independente.

Reacția cu clorurile acide are loc după schema

$$R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + \cdot CoCl \rightarrow R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}\cdot + CoCl_2$$

$$2R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}\cdot \rightarrow R'-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$$

Formarea diarililor în reacția cu halogenurile de aril se datorește interacțiunii a două molecule de compus organic al cobaltului

$$2ArCoCl \rightarrow Ar-Ar + 2\cdot CoCl$$

Dintre toate metalele alcaline, litiul are cel mai mare potențial de ionizare (0,34eV). De aceea este probabil ca derivații organici ai litiului și mai cu seamă compușii aromatici să fie în mare măsură combinații covalente. Proprietățile acestor compuși comfirmă această presupunere.

De aceea nu este de mirare că adăugarea unor mici cantități de clorură de cobalt în reacția fenillitiului cu bromura de butil [74] produce modificări analoge celor ce se observă în cazul compușilor organo-magnezieni. Astfel, principalii produși ai acestei reacții, în absența și în prezența clorurii de cobalt, sînt următorii (cifrele pentru cazul al doilea sînt date în paranteze): butilbenzen 55% (5%), difenil 4% (67%), butan și butenă 0% (8%), octan 0% (20%).

Pentru reacțiile compușilor organici ai litiului, în prezența clorurii de cobalt, s-a propus același mecanism ca în cazul compușilor magnezieni.

Cercetînd descompunerea diferiților compuși organo-metalici la interacțiunea lor cu clorurile metalice, Woods [76] a arătat că același radical se poate comporta diferit, în funcție de sursa din care se formează.

Astfel, la interacțiunea iodurii de metilmagneziu și a dimetilmagneziului cu clorura de zirconiu se formează metan, probabil datorită reacției metilului cu dizolvantul. Se formează de asemenea metan, ca singur produs de reacție gazos, la interacțiunea clorurii de metilmagneziu cu triclorura de taliu și a dimetilmagneziului cu clorura de crom.

În reacția bromurii și iodurii de argint cu dimetilmagneziul se formează însă etan pur, iar în reacția metillitiului cu bromura de aur se formează un amestec de gaze, format din 76,8% etan și 18,4% metan.

Prin urmare, comportarea radicalului metil depinde de sursa din care provine: în unele cazuri el reacționează cu dizolvantul, în alte cazuri el se dimerizează și, în sfîrșit, există cazuri cînd au loc ambele procese.

Cercetarea descompunerii combinațiilor organice ale argintului $R-Ag \rightarrow R^{\cdot} + Ag^{\cdot}$, care are loc la temperaturi mult sub 0°C în cazul derivaților alchilați și la −18°C în cazul derivaților aromatici a arătat că radicalii nu reacționează cu moleculele dizolvantului. Dacă se efectuează descompunerea

unui amestec de derivaţi organici ai argintului RAg şi R'Ag în soluţie, se formează întotdeauna toţi compuşii posibili : RR, R'R' şi RR'.

Din aceste fapte rezultă că descompunerea se produce numai la interacţiunea moleculelor compusului organic al argintului şi că transferul radicalilor are loc în interiorul complexului de reacţie.

Se cunosc deosebiri între comportarea radicalilor aromatici formaţi la fotoliza derivaţilor organo-metalici şi comportarea celor obţinuţi la descompunerea termică a peroxizilor.

Aşa, de exemplu, radicalul α-naftil, care se formează la fotoliza dinaftilmercurului în tetraclorură de carbon nu reacţionează cu dizolvantul, în timp ce radicalul α-naftil, ce se formează la descompunerea termică a peroxidului de α-naftoil în tetraclorură de carbon reacţionează cu aceasta din urmă, dînd α-clornaftalină şi hexacloretan.

Radicalul fenil care se formează la fotoliza difenilmercurului se comportă de asemenea diferit faţă de radicalul obţinut la descompunerea difenilmercurului în prezenţa peroxizilor (v. p. 343).

În mod analog, comportarea radicalilor aril din compuşii organo-magnezieni în reacţia lui Kharash cu derivaţii halogenaţi ai hidrocarburilor se deosebeşte foarte mult de comportarea radicalilor aril, care se formează, de exemplu, la descompunerea arildiazoacetaţilor în experienţele lui Greeve şi Gay. În primul caz, singura reacţie a radicalilor este dimerizarea, iar în al doilea — interacţiunea cu dizolvantul.

Dacă în toate cazurile cercetate radicalii hidrocarbonaţi ar fi particule cinetice independente, nu ar putea exista asemenea deosebiri între proprietăţile lor chimice, deoarece radicalii ar trebui să aibă o structură chimică perfect determinată, care implică proprietăţi chimice perfect determinate. Este evident că comportarea diferită a acelorași radicali hidrocarbonaţi se datorește faptului că în unele cazuri ei se formează ca particule cinetice independente (radicali liberi), iar în altele ei se modifică în interiorul complexului de reacţie.

„Dimerizarea pură", neînsoţită de procese secundare se poate considera, într-o anumită măsură, ca un indiciu că reacţia radicalică decurge cu formarea intermediară a unui complex activat.

Din acest punct de vedere se poate presupune că derivaţii organometalici ai zirconiului, taliului şi cromului reacţionează în experienţele lui Woods cu formarea intermediară a radicalilor liberi, pe cînd derivaţii aromatici ai cobaltului, relativ mai stabili, din experienţele lui Kharash şi compuşii organici ai argintului şi aurului din experienţele lui Woods reacţionează fără formare de particule cinetice independente şi anume, cu apariţia intermediară a complexului activat.

Trebuie avut în vedere următoarele : pe cînd „dimerizarea pură" poate constitui un criteriu pentru a aprecia dacă reacţia decurge cu formarea intermediară a unui complex activat, formarea produşilor de interacţiune cu dizolvantul nu denotă, în cazul general, că reacţia decurge prin intermediul radi-

Scanned with OKEN Scanner

calilor liberi. Ea se poate produce cu aceeași probabilitate prin intermediul complexului activat.

Prin urmare, reacția care decurge cu formarea intermediară a unui complex activat poate fi o reacție unimoleculară, bimoleculară etc., în care se pot forma atît produși de dimerizare a radicalilor (chiar în cazul radicalilor aromatici), cît și produși de interacțiune cu dizolventul.

Reacția care decurge cu apariția intermediară a radicalilor cinetic independenți poate fi o reacție care duce la formarea produșilor de interacțiune cu dizolventul și nu duce la formarea produșilor de dimerizare, în cazul radicalilor aromatici.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VI

ESTERIFICAREA ŞI HIDROLIZA

MECANISMUL REACŢIEI DE ESTERIFICARE

Reacţia între un acid şi un alcool, care duce la formarea unui ester se numeşte reacţie de *esterificare*. Procesul este reversibil; reacţia inversă se numeşte reacţie de *hidroliză* sau de *saponificare*.

$$R{-}COOH + R'OH \underset{\text{hidroliză}}{\overset{\text{esterificare}}{\rightleftharpoons}} R{-}COOR' + H_2O$$

Ambele reacţii sînt accelerate catalitic de ionii de hidrogen; hidroliza este accelerată şi de ionii hidroxil.

Reacţia de esterificare este exemplul cel mai studiat de aplicare a legii acţiunii maselor la sistemele omogene lichide. Studiul ei a fost început încă în anii 1862—1863 de către Berthelot şi Gilles.

Ecuaţia generală a echilibrului esterificare-hidroliză are următoarea formă

$$(p - x)(q - x) = Kx^2$$

unde p şi q sînt concentraţiile molare ale alcoolului şi acidului la începutul reacţiei, x — concentraţia molară a esterului (respectiv a apei) la echilibru, K — constanta de echilibru.

Determinîndu-se experimental p, q şi K se poate calcula valoarea lui x.

În tabela 6.1 se dau rezultatele cercetării interacţiunii unor cantităţi variabile de etanol cu 1 mol de acid acetic şi concentraţiile molare de ester, calculate de Van't Hoff (după ecuaţia de mai sus). Din tabelă se vede că datele experimentale concordă bine cu datele calculate.

Tabela 6.1

Concentraţiile molare de ester (calculate şi determinate experimental), ce se formează la concentraţii variabile de alcool iniţial

Concentraţia molară de alcool p	Concentraţia molară de ester x		Concentraţia molară de alcool p	Concentraţia molară de ester, x	
	găsit	calculat		găsit	calculat
0,05	0,05	0,049	0,67	0,519	0,528
0,08	0,078	0,078	1,0	0,665	0,667
0,18	0,171	0,171	1,5	0,819	0,785
0,33	0,293	0,311	2,0	0,858	0,845
0,50	0,414	0,423	8,0	0,966	0,945

Scanned with OKEN Scanner

După cum se vede din tabelă, cantitatea de ester crește cu cantitatea de alcool. Pentru un raport echimolecular de alcool și acid x poartă numele de *limită de esterificare* și este aproximativ egal cu 2/3. Dacă 8 echivalenți de alcool se amestecă cu un echivalent de acid, aproape tot acidul se transformă în ester.

Evident că pentru transformarea completă a alcoolului în ester trebuie luat un mare exces de acid. Dacă însă acidul trebuie transformat complet în alcool, trebuie luat un exces mare de alcool.

Viteza de atingere a limitei de esterificare este foarte mult influențată de temperatură. Astfel, la interacțiunea unor cantități echimoleculare de alcool etilic și acid acetic la temperatura camerei, după 368 de zile se formează 55% ester, la 100°C, după 32 de ore, se formează 55,7% ester, iar la 150°C reacția ajunge la echilibru după 24 de ore (amestecul conține în acest caz 66% ester).

N. A. Menșutkin [1] a cercetat amănunțit reacția de esterificare și a arătat că limita ei depinde atît de structura alcoolului cît și (în măsură mai mică) de structura acidului.

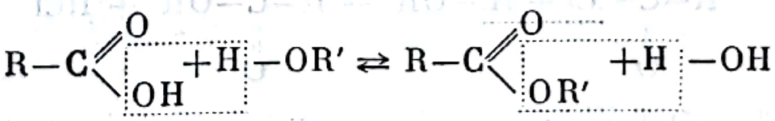
Influența structurii alcoolilor asupra limitei de esterificare se poate vedea din tabela 6.2.

Tabela 6.2

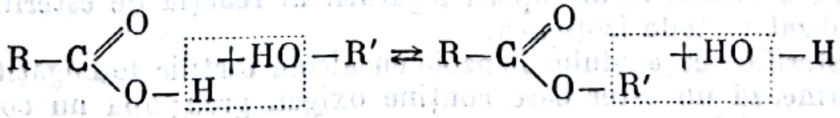
Relația între limita de esterificare și structura alcoolilor

Alcooli	Limita de esterificare, % (reacția cu CH_3COOH)
Alcooli primari	
Metilic	69,59
Etilic	66,59
Propilic	66,85
Alilic	59,41
Benzilic	60,75
Alcooli secundari	
Izopropilic	60,52
sec.-Butilic	59,28
Dietilcarbinol	58,66
Alcooli terțiari	
Trimetilcarbinol	6,59
Etildimetilcarbinol	2,53

Pentru reacția de esterificare-hidroliză sînt posibile două scheme:



I)



II)

Conform schemei I, în molecula acidului se rupe legătura între acil și hidroxil, iar în molecula alcoolului, legătura între hidrogen și oxigen; conform schemei II, în molecula acidului se rupe legătura între hidrogen și oxigen, iar în molecula alcoolului, legătura între alchil și hidroxil.

Este foarte greu de făcut alegerea între aceste două scheme pe baza unor premise teoretice sau a unor analogii, deoarece se cunosc cazuri cînd alcoolul sau acidul se comportă cu certitudine în conformitate cu fiecare din cele două scheme de mai sus.

De exemplu, alcoolii reacţionează cu hidracizii după singurul mecanism posibil, conform schemei II

$$Br\!+\!H + HO\!+\!R \rightleftarrows R\!-\!Br + H_2O$$

Pe de altă parte, într-o serie de reacţii de esterificare se rupe tot atît de sigur legătura RO—H, conform schemei I:

a) la interacţiunea tioacizilor cu alcoolii se formează hidrogen sulfurat, şi nu apă

$$R\!-\!C(=O)\!+\!H\!-\!OR' \rightleftarrows R\!-\!C(=O)\!-\!OR' + H_2S$$

Reacţia acizilor carboxilici cu mercaptanii dă însă apă şi nu hidrogen sulfurat

$$R\!-\!C(=O)\!+\!H\!-\!SR' \rightleftarrows R\!-\!C(=O)\!-\!SR' + H_2O$$

b) la obţinerea acetatului de neopentil cu ajutorul reacţiei de esterificare şi la hidroliza acestui ester nu se constată formarea produşilor de transpoziţie

$$CH_3\!-\!COOH + HOCH_2C(CH_3)_3 \rightleftarrows CH_3\!-\!COOCH_2C(CH_3)_3 + H_2O$$

Dacă s-ar forma carbocationul liber $(CH_3)_3C\cdot\overset{+}{C}H_2$ ar fi de aşteptat ca amestecul de reacţie să conţină produşi de transpoziţie ai acestuia (v. p. 435-453);

c) în reacţia alcoolilor cu halogenurile acizilor carboxilici legătura se rupe în mod cert în conformitate cu schema I

$$R\!-\!C(=O)\!-\!Cl + H\!-\!OR' \rightarrow R\!-\!C(=O)\!-\!OR' + HCl$$

Pentru a stabili locul ruperii legăturii în reacţia de esterificare-hidroliză s-a utilizat metoda izotopică.

La esterificarea acidului benzoic cu alcool metilic îmbogăţit cu oxigen greu se formează un ester care conţine oxigen greu; apa nu conţine decît oxigen obişnuit [2]

$$C_6H_5\!-\!C(=O)\!+\!H\!-\!{}^{18}O\!-\!CH_3 \rightleftarrows C_6H_5\!-\!C(=O)\!-\!{}^{18}O\!-\!CH_3 + H_2O$$

De aici rezultă clar că reacția de esterificare are loc după schema I*).

După aceeași schemă se produce și reacția de hidroliză.

Astfel, hidroliza alcalină a acetatului de amil în apă ce conține O^{18} duce la formarea unui alcool amilic cu oxigen obișnuit [4]

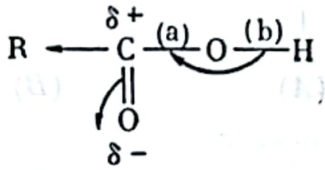
$$CH_3-COOC_5H_{11} + H_2\overset{18}{O} + NaOH \longrightarrow CH_3-C\overset{18}{O}ONa + C_5H_{11}OH + H_2O$$

La hidroliza acidă a esterului monometilic al acidului succinic cu apă îmbogățită cu oxigen greu, întreaga cantitate de O^{18} este de asemenea conținută în acid [5]

$$\begin{array}{l} CH_2-COOCH_3 \\ | \\ CH_2-COOH \end{array} + H_2\overset{18}{O} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \begin{array}{l} CH_2-C\overset{18}{O}OH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array} + CH_3OH$$

Prin urmare, în reacția de esterificare, în molecula acidului se rupe legătura între hidroxil și carbon $RCO\overset{(a)}{-}O\overset{(b)}{-}H$, iar în molecula alcoolului se rupe legătura (b) între hidrogen și oxigen $R'\overset{(a)}{-}O\overset{(b)}{-}H$. Tăria relativă a legăturilor (a) și (b) depinde de electronegativitatea radicalilor R și R'.

În cazul cînd acidul conține un radical R puternic electronegativ, este de așteptat ca la esterificare să se rupă de preferință legătura (b), deoarece această legătură este slăbită prin atragerea electronilor de către oxigen și de către radicalul R



În mod analog, cînd molecula alcoolului conține un radical R' puternic electropozitiv este de așteptat că se va rupe de preferință legătura (a).

Prin urmare, în cazul general, reacția de esterificare-hidroliză se poate produce fie după schema I, fie după schema II, în funcție de electronegativitatea radicalilor R și R'.

---

*) După cum au arătat N. I. Dedusenko și A. I. Brodski [3], reacția anhidridelor cu alcoolii are loc după schema

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\boxed{O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R} + H-\overset{18}{O}-R' \rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{18}{O}-R' + H-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R,$$

și nu după schema

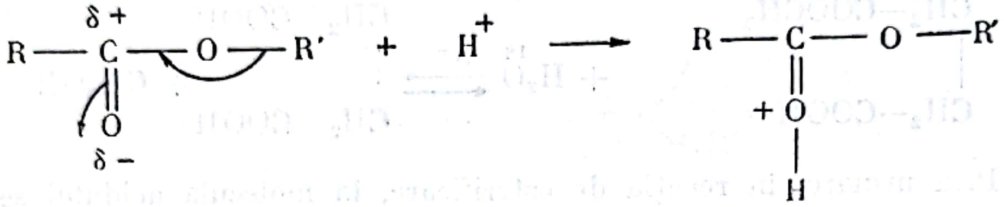
$$RCOO\boxed{COR + HO}-R' \rightarrow RCOOR' + HOCOR$$

HIDROLIZA ACIDĂ A ESTERILOR

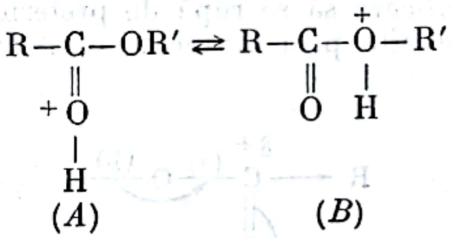
Esterii sînt substanţe cu caracter slab bazic. Mulţi dintre ei dau o depresiune dublă a punctului de congelare la dizolvare în acid sulfuric de 100%. Aceasta se datoreşte probabil, formării a două particule la interacţiunea esterului cu acidul sulfuric

$$R{-}COOR' + H_2SO_4 \rightleftarrows [R{-}COOR']H^+ + HSO_4^-$$

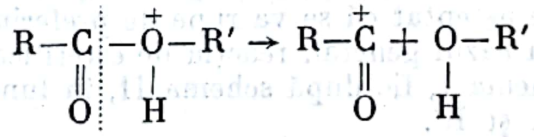
Protonul se adiţionează, probabil, la oxigenul carbonilic



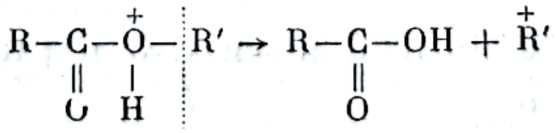
Este natural să se presupună existenţa unei tautomerii între doi cationi



Cationul B se poate scinda fie prin ruperea legăturii acil-oxigen



fie prin ruperea legăturii alchil-oxigen

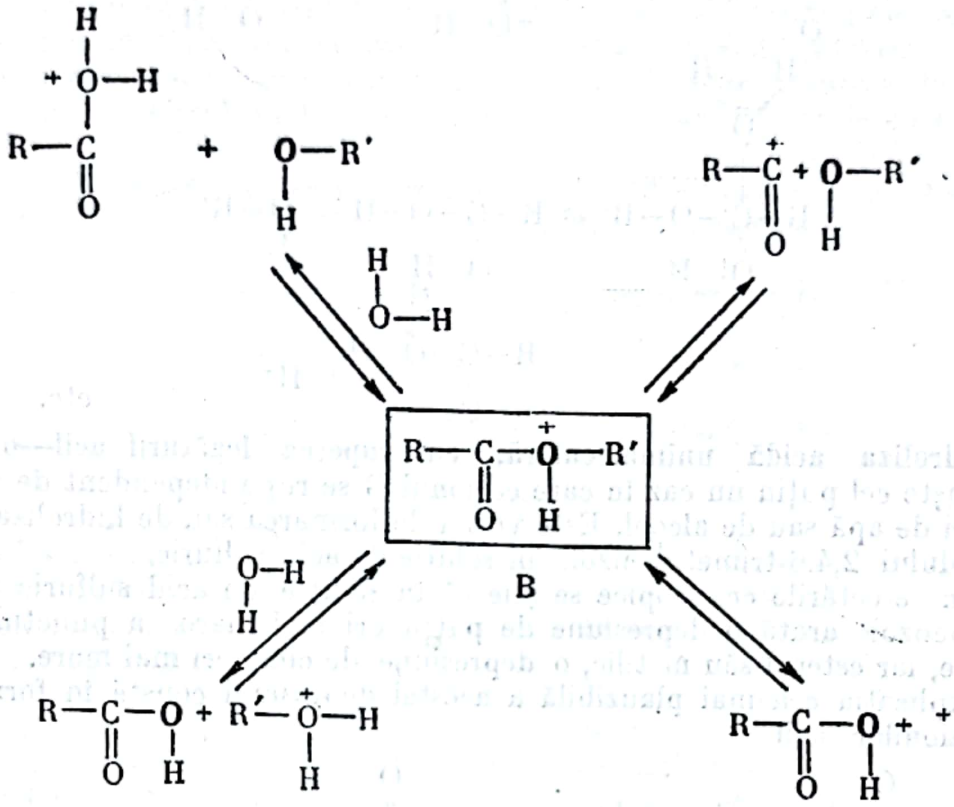


Ambele tipuri de descompunere pot avea loc fie unimolecular, fie bimolecular, cu participarea unei molecule de apă.

Toate transformările posibile ale cationului B în reacţia de hidroliză pot fi reprezentate prin următoarea schemă *)

Ruperea bimoleculară a legăturii acil-oxigen

Ruperea unimoleculară a legăturii acil-oxigen



Ruperea bimoleculară a legăturii alchil-oxigen

Ruperea unimoleculară a legăturii alchil-oxigen

Din cele patru căi de transformare a cationului B, prezentate în schema de mai sus, ruperea bimoleculară a legăturii alchil-oxigen nu este aproape de loc studiată.

Hidroliza acidă bimoleculară, cu ruperea legăturii acil-oxigen. Faptul că apa reacţionează cu produsul de adiţie a protonului la ester (cationul B) rezultă din aceea că hidroliza unui ester în acetonă cu o cantitate echimoleculară de apă este o reacţie de ordinul II. Deoarece viteza de hidroliză a esterilor depinde şi de concentraţia acidului folosit drept catalizator, ecuaţia completă a vitezei de reacţie va avea forma

$$v = k\,[\text{ester}]\,[H^+]\,[H_2O]$$

În soluţie apoasă, unde concentraţia apei este practic constantă, ecuaţia are o formă mai simplă

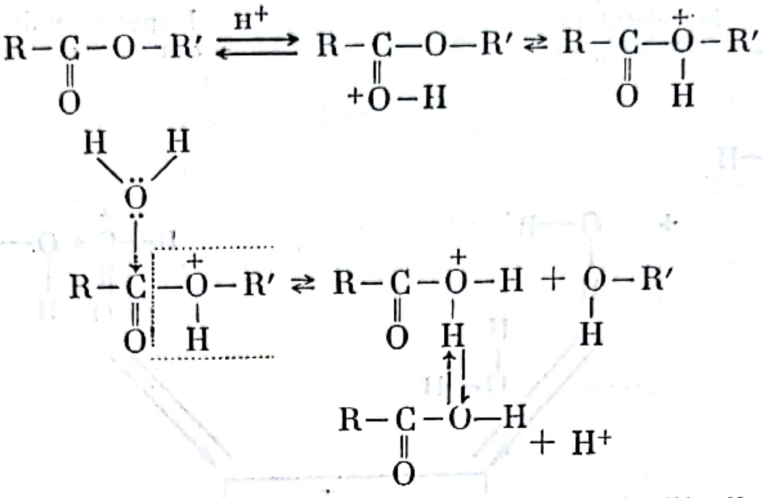
$$v = k_1\,[\text{ester}]\,[H^+]$$

S-a arătat că hidroliza unui număr mare de esteri are loc după această ecuaţie.

*) Oxigenul esteric este tipărit gras, spre deosebire de oxigenul carbonilic.

Scanned with OKEN Scanner

Datele de mai sus concordă cu următorul mecanism de hidroliză (şi deci de esterificare) bimoleculară în cataliză acidă

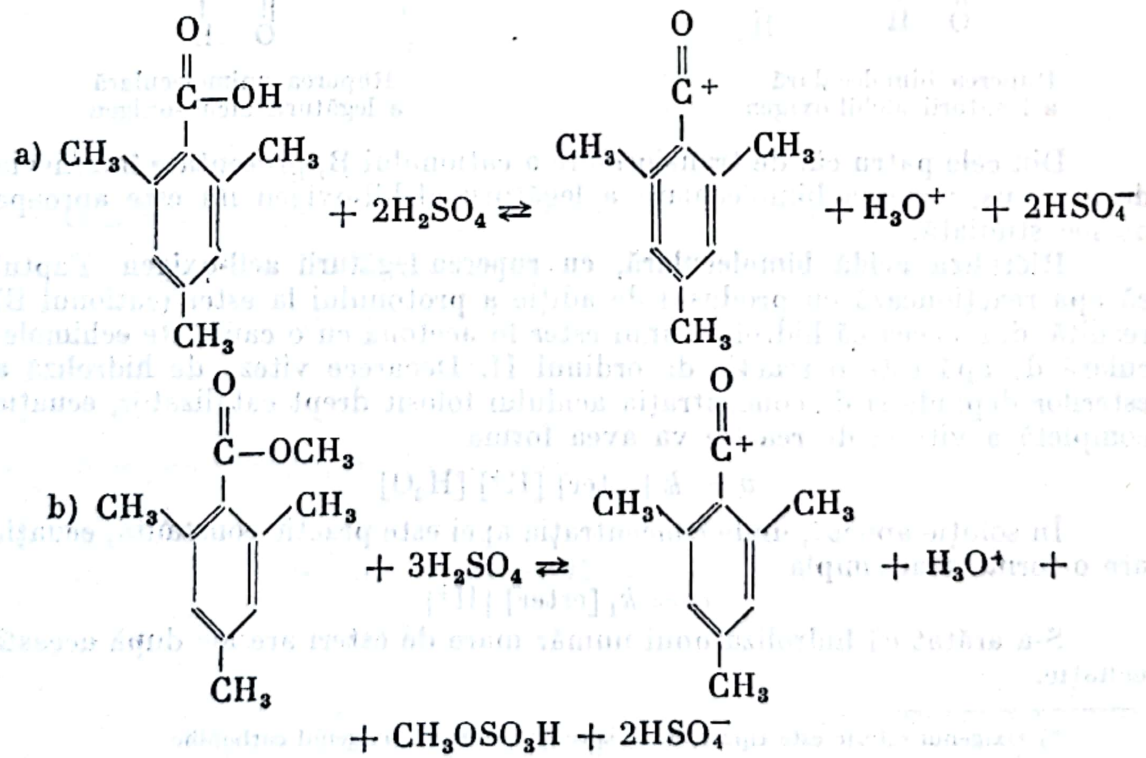


etc.

Hidroliza acidă unimoleculară, cu ruperea legăturii acil—oxigen. Se cunoaşte cel puţin un caz în care cationul B se rupe idependent de atacul moleculei de apă sau de alcool. Este vorba de formarea sau de hidroliza esterilor acidului 2,4,6-trimetilbenzoic în soluţie de acid sulfuric.

Din cercetările crioscopice se ştie că în soluţie de acid sulfuric acidul trimetilbenzoic arată o depresiune de patru ori mai mare a punctului de congelare, iar esterul său metilic, o depresiune de cinci ori mai mare.

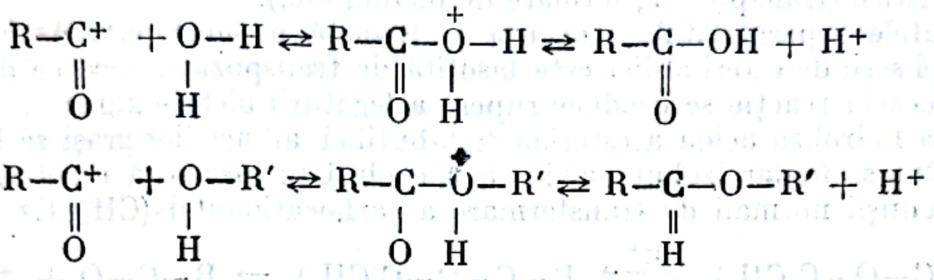
Explicaţia cea mai plauzibilă a acestei depresiuni constă în formarea carbocationilor acil



Este logic de presupus că produsul de adiţie a protonului la ester (cationul B) se descompune de asemenea în timpul hidrolizei în acid sulfuric, cu formarea cationului acil $RC{=}O^+$.

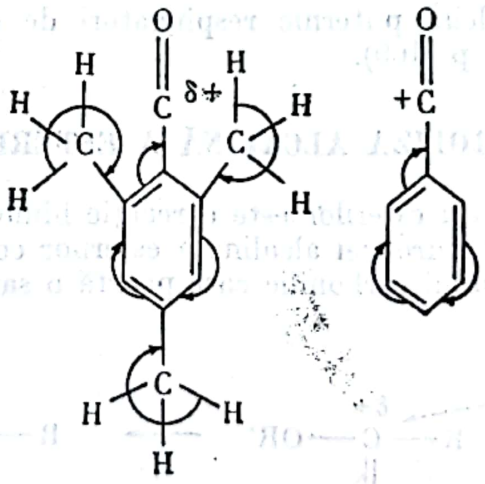
Această ipoteză este confirmată experimental. Astfel, la turnarea unei soluţii sulfurice a esterului metilic al acidului 2,4,6-trimetilbenzoic în apă cu gheaţă se formează cu randament cantitativ acid 2,4,6-trimetilbenzoic. La turnarea soluţiei sulfurice a acidului 2,4,6-trimetilbenzoic în metanol se formează esterul metilic al acidului 2,4,6-trimetil-benzoic cu randament de 78%.

Uşurinţa cu care se produc ultimele două reacţii se explică prin interacţiunea cationului acil, foarte reactiv, cu apa şi alcoolul



La tratarea unor soluţii de acid benzoic sau benzoat de etil în acid sulfuric cu alcool sau cu apă nu se produce nici o transformare. Aceasta arată că carbocationul benzoil nu se formează în condiţiile în care se formează cationul 2,4,6-trimetilbenzoil.

Formarea relativ uşoară a cationului trimetilbenzoil se datoreşte proprietăţilor donoare de electroni ale grupelor metil, care duc la o „stingere" parţială a sarcinii pozitive de la atomul de carbon carbonilic. În cationul benzoil sarcina este în mare măsură localizată la carbonul carbonilic.

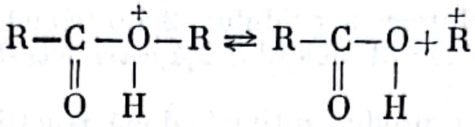


Aceasta constituie motivul stabilităţii mai mari şi formării mai uşoare a cationului trimetilbenzoil, în comparaţie cu cationul benzoil.

Este foarte important ca mediul să fie puternic acid. În soluţie de alcool apos care conţine urme de acid se produce hidroliza bimoleculară a esterului

metilic al acidului trimetilbenzoic. Dar această reacţie bimoleculară decurge atît de încet (în special din cauza împiedicărilor sterice), încît nu se formează decît urme de acid 2,4,6-trimetilbenzoic.

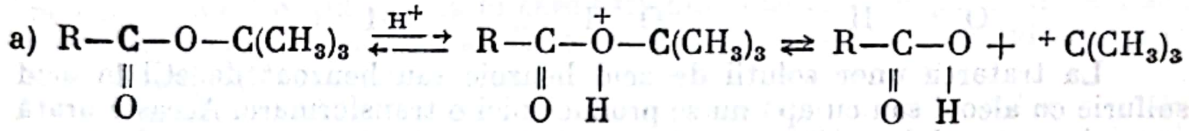
Hidroliza acidă unimoleculară, cu ruperea legăturii alchil—oxigen. La descompunerea unimoleculară a cationului intermediar B, cu ruperea legăturii alchil-oxigen

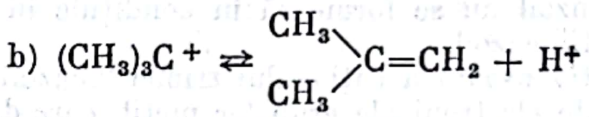


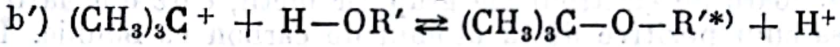
se formează un carbocation, care trebuie să sufere transformări secundare caracteristice (transpoziţie, formare de olefină etc.).

Datele experimentale concordă cu această presupunere. Astfel, hidroliza unei serii de esteri alilici este însoţită de transpoziţii, ceea ce dovedeşte că în această reacţie se produce rupere a legăturii alchil-oxigen.

La hidroliza acidă a esterilor *terţ.*-butilici ai acizilor graşi se formează ca produs secundar izobutena, iar la alcooliză se formează un eter. Aceştia sînt produşii normali de transformare a carbocationului $(CH_3)_3C^+$





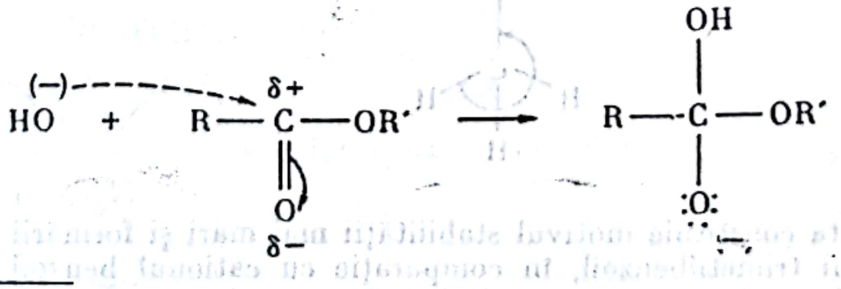


Trebuie menţionat că la fel ca şi hidroliza unimoleculară a halogenurilor de alchil (SN1), hidroliza unimoleculară a esterilor se produce mai uşor în cazul radicalilor alchil puternic respingători de electroni, de exemplu radicalul *terţ.*-butil (v. p. 109).

HIDROLIZA ALCALINĂ A ESTERILOR

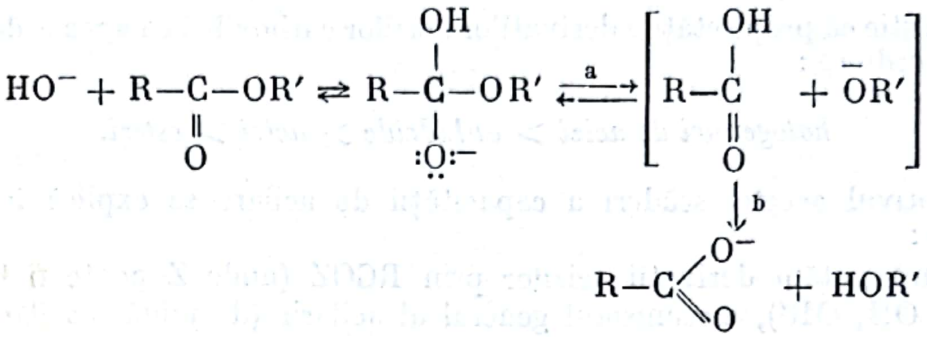
Hidroliza alcalină a esterilor este o reacţie bimoleculară.

Primul stadiu al hidrolizei alcaline a esterilor constă în atacul ionului hidroxil asupra carbonului carbonilic care poartă o sarcină pozitivă parţială



*) Imposibilitatea formării eterului prin interacţiunea trimetilcarbinolului cu un alt alcool (R'OH) în condiţiile folosite a fost dovedită prin experienţe speciale.

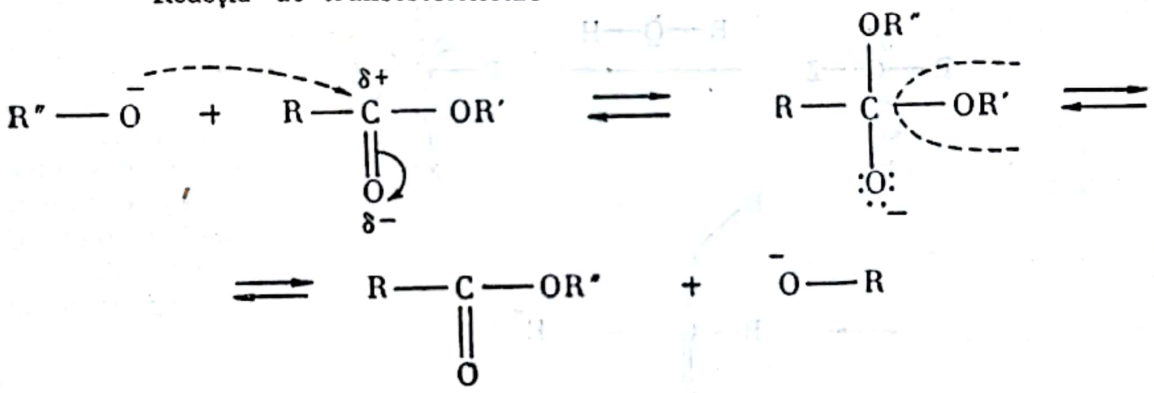
Anionul format intermediar se poate descompune în reactanţii iniţiali, sau poate elimina un anion alcoxil



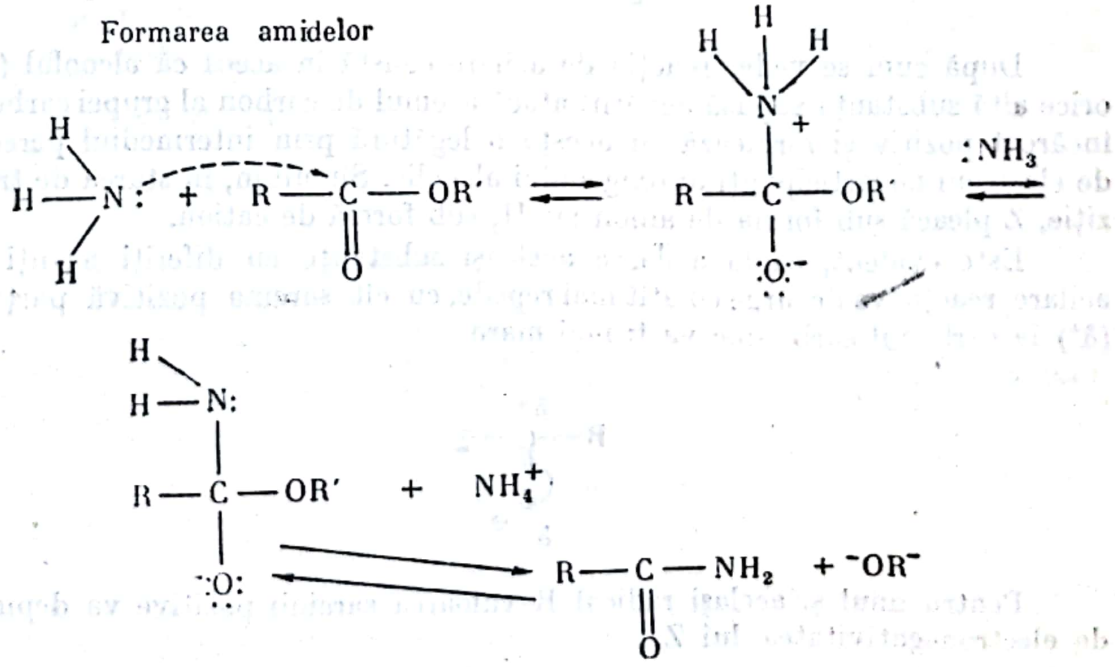
Hidroliza alcalină este ireversibilă, din cauza ireversibilităţii stadiului (*b*).

După un mecanism analog se produc reacţiile de transesterificare, cît şi formarea amidelor din esteri sub acţiunea amoniacului.

Reacţia de transesterificare



Formarea amidelor



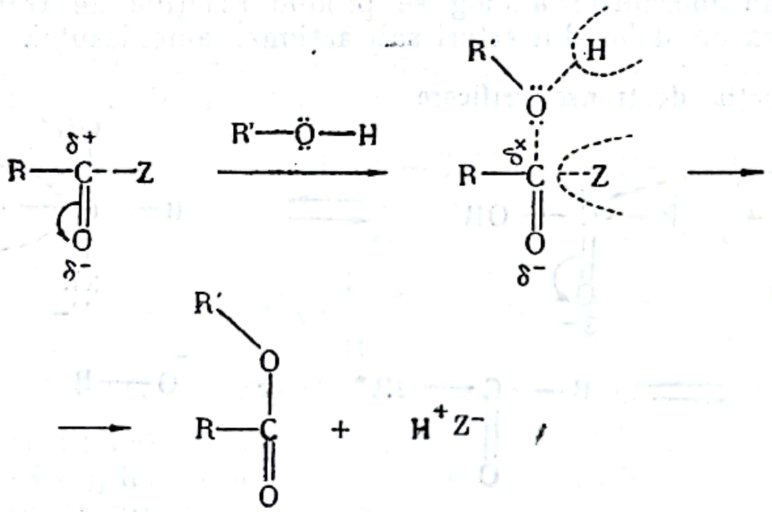
ACIZII ŞI DERIVAŢII LOR CA AGENŢI DE ACILARE

Se ştie că proprietăţile derivaţilor acizilor carboxilici ca agenţi de acilare scad în ordinea:

halogenuri de acizi > anhidride > acizi > esteri.

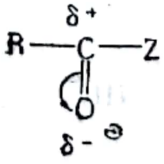
Motivul acestei scăderi a capacităţii de acilare se explică în modul următor:

Dacă notăm derivaţii acizilor prin RCOZ (unde Z poate fi halogen, OOCR', OH, OR'), mecanismul general al acilării (de pildă al acilării alcoolilor) poate fi reprezentat prin următoarea schemă



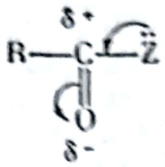
După cum se vede, reacţia de acilare constă în aceea că alcoolul (sau orice altă substanţă supusă acilării) atacă atomul de carbon al grupei carbonil încărcat pozitiv şi formează cu acesta o legătură prin intermediul perechii de electroni neparticipanţi ai oxigenului alcoolic. Simultan, în starea de tranziţie, Z pleacă sub forma de anion iar H, sub formă de cation.

Este evident, că la acilarea aceleaşi substanţe cu diferiţi agenţi de acilare, reacţia va decurge cu atît mai repede, cu cît sarcina pozitivă parţială (δ^+) la carbonul carbonilic va fi mai mare



Pentru unul şi acelaşi radical R valoarea sarcinii pozitive va depinde de electronegativitatea lui Z.

Cu cît Z este mai electronegativ, cu atît electronii săi se vor deplasa mai greu spre radicalul acil



şi prin urmare, cu atît mai mare va fi sarcina pozitivă la carbonul carbonilic.

Dimpotrivă, cu cît electronii lui Z se deplasează mai uşor spre radicalul acil cu atît sarcina pozitivă la carbonul carbonilic va fi mai mică*).

Ne putem face o imagine despre valoarea relativă a electronegativităţii radicalilor Cl, R'COO, OH şi OR', comparînd între ei compuşii lor cu hidrogenul

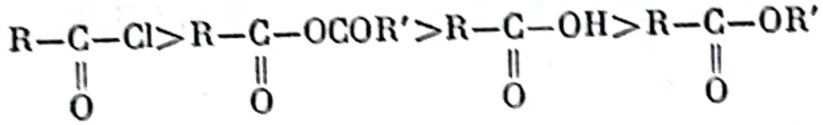
H : Cl
H : OOCR'
H : OH
H : OR'

Electronii sînt atraşi cel mai tare în molecula acidului clorhidric (un acid tare), mai slab în molecula acidului carboxilic (acid slab), încă mai slab în molecula apei şi, în sfîrşit, cel mai slab în molecula de alcool (apa are un caracter mai acid decît alcoolul).

Prin urmare, proprietăţile electronegative ale radicalilor cercetaţi scad în ordinea :

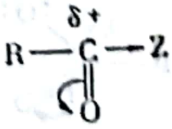
$$Cl > OOCR' > OH > OR'.$$

Astfel, ajungem la concluzia că mărimea sarcinii pozitive la atomul de carbon carbonilic şi deci capacitatea de acilare trebuie să scadă în ordinea :



Aceasta concordă cu datele experimentale.

*) Un efect analog se va observa în acele cazuri (perfect reale) cînd grupele Z (toate sau unele) vor fi mai electronegative decît grupa acil RCO. În aceste cazuri, grupele Z mai electronegative vor atrage mai puternic electronii de la carbonul carbonilic mărind sarcina lui pozitivă



La radicalii Z mai puţin electronegativi această acţiune va fi mai slabă şi deci sarcina pozitivă la carbonul carbonilic va fi mai mică.

Scanned with OKEN Scanner

Halogenurile acizilor sînt cei mai puternici agenţi de acilare, iar anhidridele sînt agenţi puţin mai slabi*); acizii organici (în absenţa acizilor minerali) acilează foarte încet alcoolii.

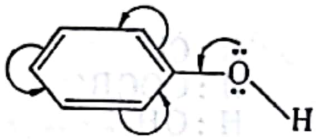
Esterii sînt cei mai slabi agenţi de acilare; în absenţa acizilor minerali ei acilează extrem de încet, de pildă, apa.

În prezenţa ionilor de hidrogen acizii şi esterii devin agenţi de acilare mult mai energici, dar reacţiile catalitice care se produc în acest caz sînt de altă natură, decurgînd după un mecanism principial diferit (v. p. 352-355).

Evident că viteza reacţiei de acilare trebuie să depindă şi de structura substanţelor ce se acilează.

Se ştie, de exemplu, că fenolii nu formează esteri sub acţiunea acizilor organici, dar se acilează cu halogenuri de acizi.

Acest lucru se explică prin aceea că în molecula fenolilor electronii neparticipanţi ai oxigenului sînt deplasaţi spre nucleu

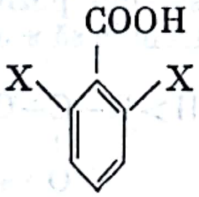


şi din această cauză atacul asupra atomului de carbon carbonilic al acidului carboxilic şi formarea unei legături noi prin intermediul perechii de electroni neparticipanţi ai oxigenului fenolic se produce mai greu.

Clorura acidă, în molecula căreia carbonul carbonilic are o sarcină pozitivă mai mare, reacţionează însă cu fenolul.

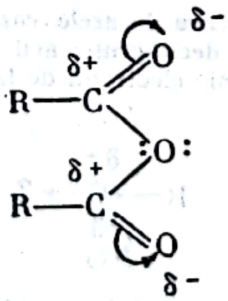
ÎMPIEDICĂRI STERICE ÎN REACŢIA DE ESTERIFICARE HIDROLIZĂ

După cum a arătat Victor Meyer [6] acizii benzoici ortodisubstituiţi se esterifică foarte încet sau nu se esterifică de loc cu alcool şi HCl



$X = NO_2$, Cl, Br, I, CH_3, OH, F.

*) Motivul pentru care anhidridele sînt agenţi de acilare mai slabi decît halogenurile acizilor se poate explica prin aceea că oxigenul (mai puţin electronegativ decît halogenul) este legat de doi radicali acil

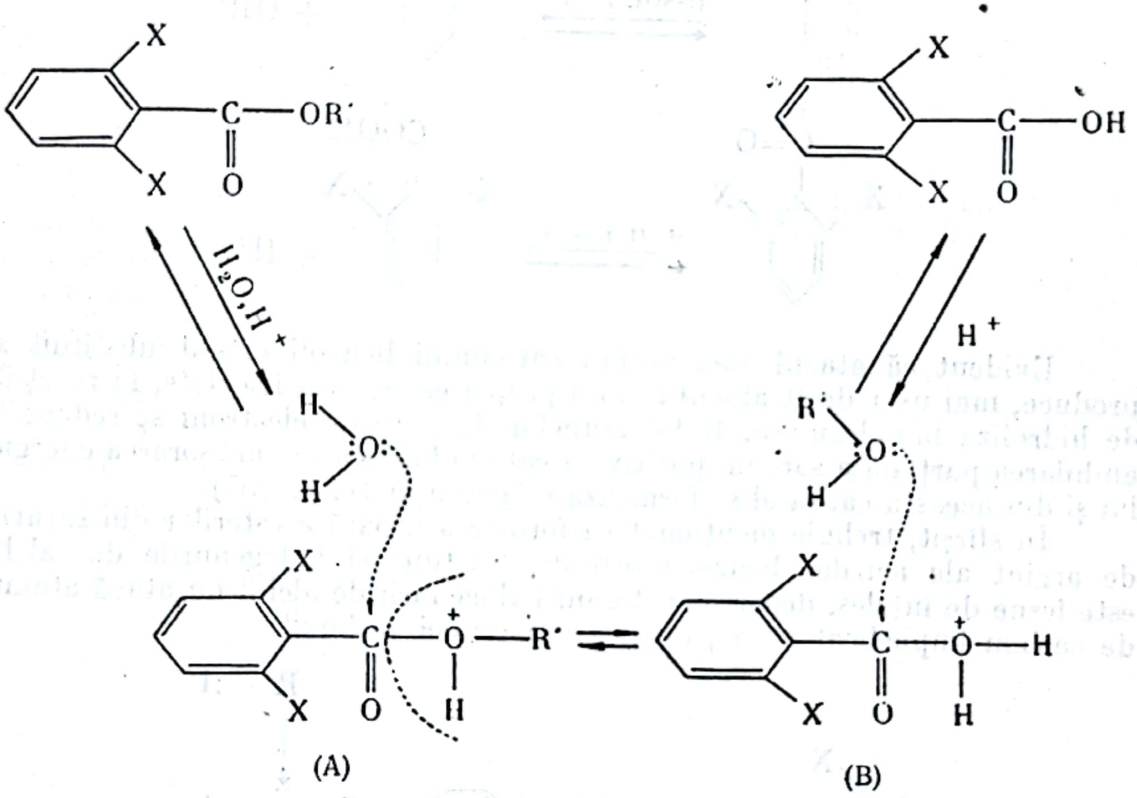


Este evident că sarcinile pozitive ale celor doi atomi de carbon carbonilici pot fi „stinse" în măsură foarte mică de către electronii neparticipanţi ai unui atom de oxigen.

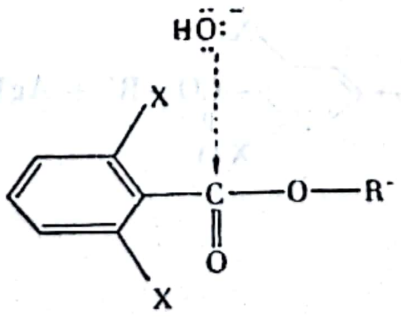
Esterii acestor acizi se pot obține ușor din sărurile lor de argint sub acțiunea halogenurilor de alchil, dar la rîndul lor acești esteri sînt foarte stabili la acțiunea agenților de saponificare : ei se hidrolizează extrem de încet. Acizii fenilacetici orto-disubstituiți, în care grupa carbonil nu este legată direct de nucleul benzenic se esterifică ușor, iar esterii lor se hidrolizează ușor.

Această influență a substituenților asupra reactivității acizilor benzoici orto-disubstituiți și asupra esterilor lor nu poate fi de natură electronică, deoarece atît grupele atrăgătoare de electroni, cît și cele respingătoare de electroni produc același efect. Motivul rezidă în împiedicările sterice.

Esterificarea acizilor benzoici cu alcool în prezența HCl (și hidroliza acidă a esterilor respectivi) este o reacție bimoleculară, care are loc cu ruperea legăturii acil-oxigen

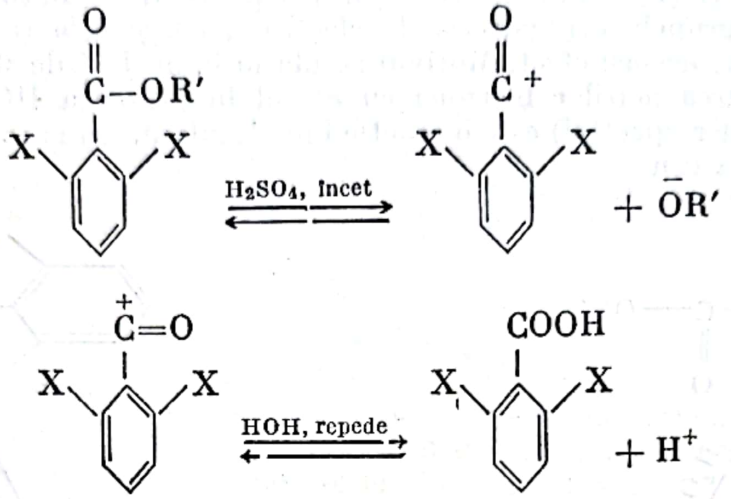


Substituenții X produc împiedicări sterice la atacul moleculelor de apă, respectiv de alcool asupra carbonului carbonilic al esterului (A) și acidului (B).



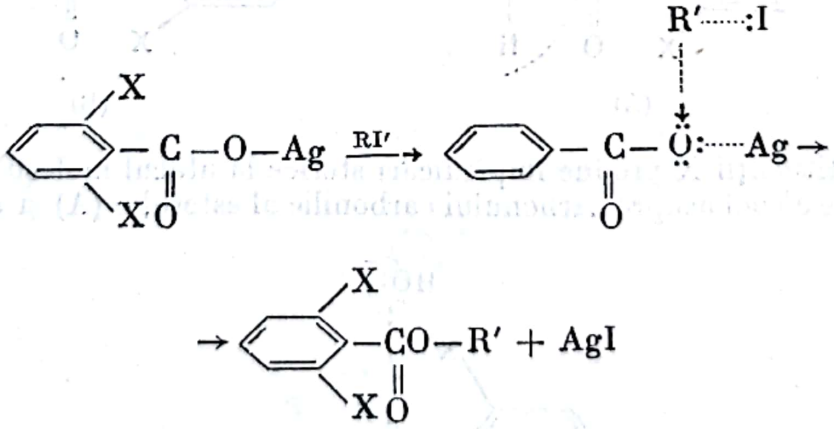
Impiedecări analoge au loc şi în cazul hidrolizei alcaline în care carbonul carbonilic al grupei esterice este atacat de ionul hidroxil.

În cazul cînd esterii acizilor benzoici orto-disubstituiţi conţin substituenţi donori de electroni, ei pot fi hidrolizaţi prin dizolvare în acid sulfuric concentrat şi turnarea soluţiei obţinute în apă. În acest caz se produce o reacţie unimoleculară



Evident că atacul apei asupra cationului benzoil orto-disubstituit se produce, mai uşor decît atacul asupra grupei esterice nedisociate, în reacţiile de hidroliză bimoleculară. Rolul grupelor donoare de electroni se reduce la anihilarea parţială a sarcinii pozitive a cationului aroil, la micşorarea energiei lui şi din această cauză el se formează relativ uşor (v. p. 355).

În sfîrşit, trebuie menţionat că formarea uşoară a esterilor din sărurile de argint ale acizilor benzoici orto-disubstituiţi şi halogenurile de alchil este lesne de înţeles, deoarece cationul halogenurii de alchil nu atacă atomul de carbon împiedicat steric, ci oxigenul grupei carboxil



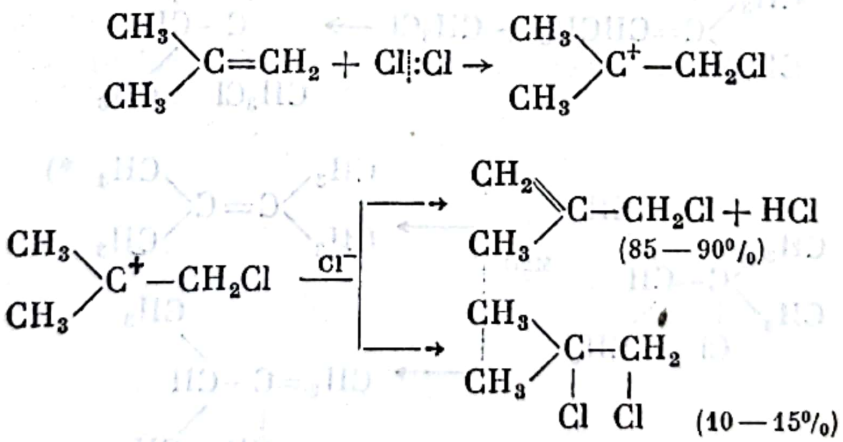
CAPITOLUL VII

REACȚIILE DE SUBSTITUȚIE LA ATOMUL DE CARBON NESATURAT

Pentru compușii nestaturați reacțiile cele mai caracteristice sînt reacțiile de adiție (v. cap. IV). De multe ori însă, alături de adiție au loc și procese de substituție la atomul de carbon nesaturat; adesea aceste procese joacă rolul principal.

Din aceste reacții, decurgînd în anumite condiții, fac parte halogenarea, sulfonarea, nitrarea, acilarea, cuplarea, alchilarea olefinelor și a dienelor.

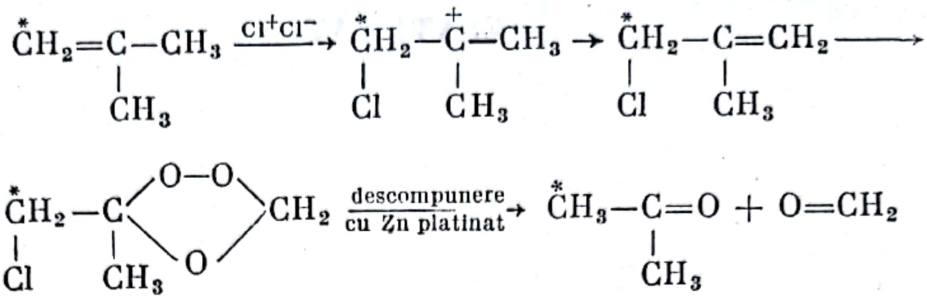
În majoritatea cazurilor, reacțiile de substituție la atomul de carbon nesaturat au loc în doi timpi; ele decurg prin stadiul intermediar de adiție a reactanului, urmat de eliminarea hidracidului sau a apei. Astfel, clorurarea olefinelor, de exemplu a izobutenei, se produce, probabil, după schema [1



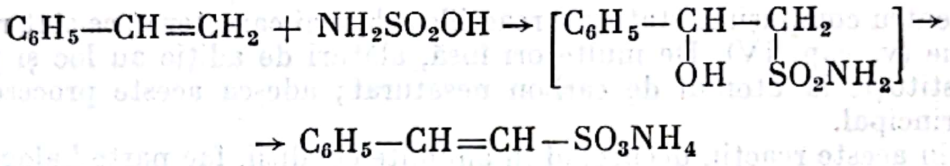
Această schemă este confirmată prin studiul reacției clorului, la 0°C, cu un exces de izobutenă, care conține izotopul C^{14} în grupa metilen [2].

La ozonoliza 3-clor-2-metil-1-propenei obținute și descompunerea ozonidei se formează formaldehidă și acetonă. Numai ultima conține izotopul carbonului C^{14}. Este evident, că substituția hidrogenului cu clor are loc cu

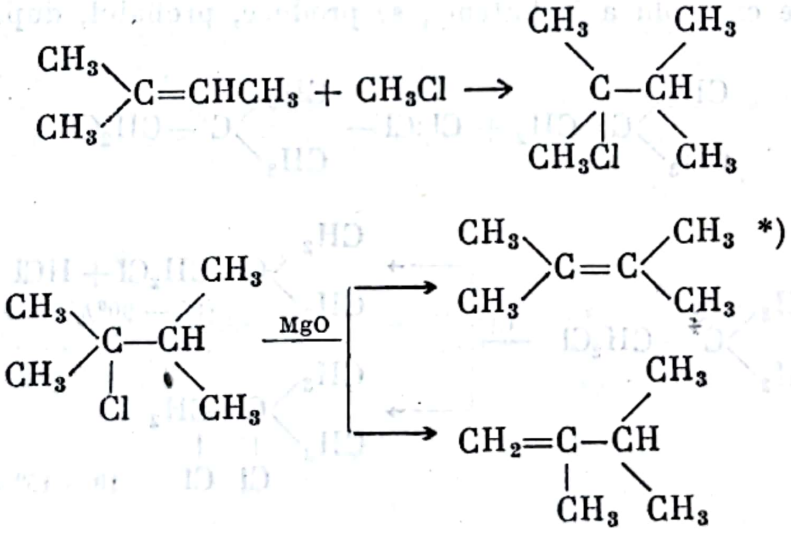
formarea intermediară a unui produs de adiție, urmată de deplasarea poziției dublei legături



Sulfonarea olefinelor și a dienelor cu anhidridă sulfurică, acid sulfamic, dioxansulfotrioxid și piridinsulfotrioxid după Terentiv [3] decurge de asemenea prin stadiul de adiție și eliminare, de exemplu



Metilarea olefinelor, de exemplu a trimetiletilenei după Eltekov [4] (în prezența oxizilor de plumb, magneziu sau zinc), are loc după schema

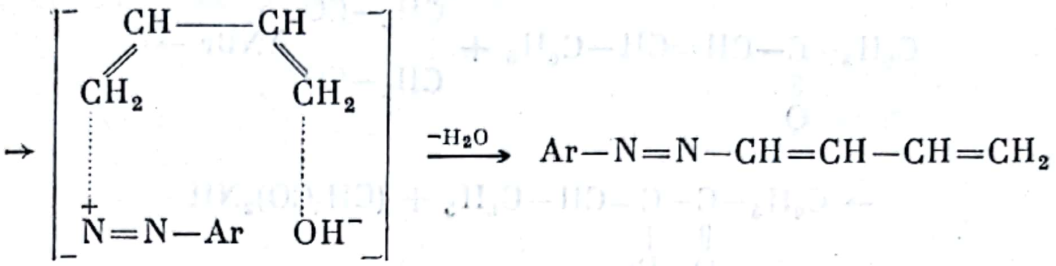


Prin stadiul preliminar de adiție au loc reacțiile de cuplare, studiate de K. Meyer [5] în cazul diolefinelor și de A. P. Terentiev [6] în cazul monoolefinelor.

*) Tetrametiletilena se poate metila mai departe cu un exces de clorură de metil.

Astfel, cuplarea arildiazohidratului cu butadiena poate fi reprezentată prin schema

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Ar{-}N{\equiv}N{:}OH \rightarrow$$



$$\xrightarrow{-H_2O} Ar{-}N{=}N{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

La nitrarea olefinelor, în majoritatea cazurilor se produce și adiția elementelor acidului azotic sau a oxizilor de azot la dubla legătură.

Este ușor de văzut că în toate aceste cazuri primul stadiu al reacției constă într-o adiție electrofilă.

Toate exemplele citate fac parte numai formal din categoria reacțiilor de substituție, deoarece în realitate ele sînt reacții de adiție-eliminare.

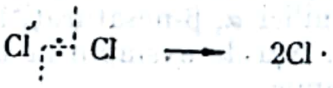
Cu toate că nu este ușor de a deosebi aceste reacții de reacțiile de substituție directă, se poate afirma cu certitudine că există și reacții de substituție directă la olefine și derivații lor.

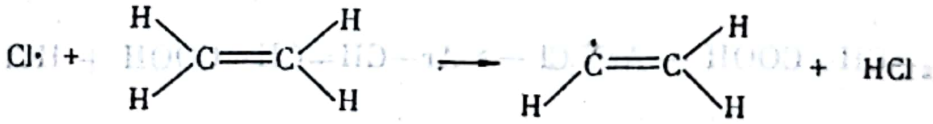
Majoritatea acestora au caracter radicalic (homolitic).

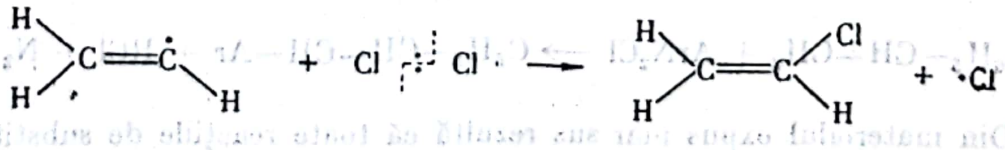
Astfel, halogenarea olefinelor la temperatura înaltă (200—600°C) în fază de vapori, care se utilizează foarte mult în industrie începînd din anul 1937 este fără îndoială o reacție de substituție directă. Substituția este favorizată de prezența unor mici cantități de oxigen.

La clorurarea etilenei (250—350°C) în prezența a 0,5% oxigen randamentul în clorură de vinil crește de la 16 la 93%, iar randamentul în produs de adiție scade aproape la zero.

Reacția are loc după un mecanism radicalic înlănțuit

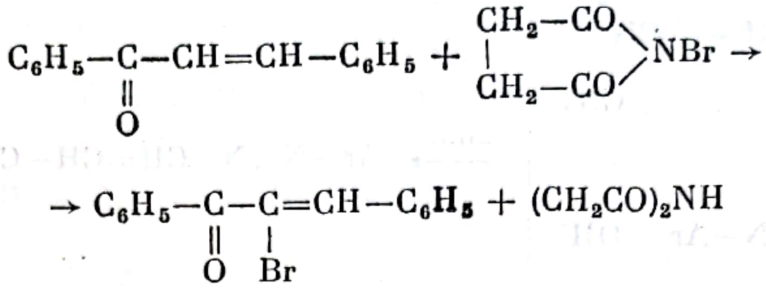






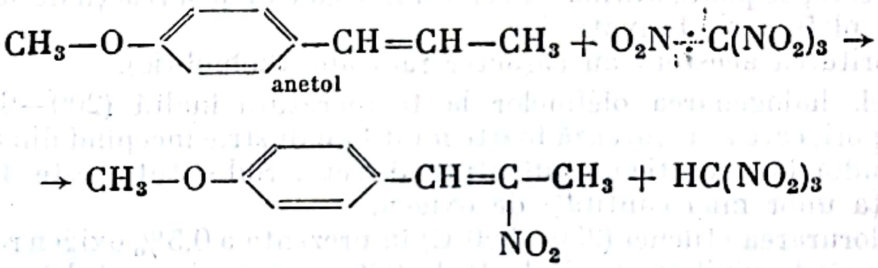
Rolul oxigenului constă în inhibarea reacției secundare de adiție a halogenului atomic la etilenă, deoarece oxigenul este un inhibitor puternic al adiției homolitice a halogenilor la olefine (v. p. 238).

O reacție de substituție directă este probabil și halogenarea cu N-bromsuccinimidă, de ex. bromurarea β-benzoilstirenului cu N-bromsuccinimidă, ducînd la formarea β-brom-β-benzoilstirenului



Și această reacție are caracter homolitic.

Nitrarea olefinelor după M. I. Konovalov poate decurge, probabil, ca o reacție de substituție directă, cu toate că randamentele în produși de substituție sînt mici. Nitrarea cu ajutorul tetranitrometanului duce la formarea produșilor de substituție cu randamente mari, de exemplu



Și această reacție este probabil un proces de substituție directă.

Un proces de substituție directă ar putea fi reacția diazoderivaților aromatici cu compușii carbonilici α, β-nesaturați în prezența clorurii cuprice, descoperită de Meerwein [7]. Așa de exemplu în aceste condiții acidul acrilic dă derivați ai acidului cinamic

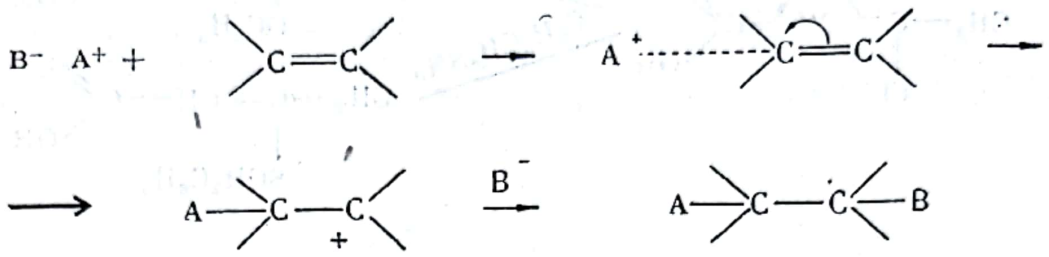
$$CH_2{=}CH{-}COOH + ArN_2Cl \longrightarrow Ar{-}CH{=}CH{-}COOH + HCl + N_2$$

Reacția se produce analog și în cazul stirenului

$$C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + ArN_2Cl \longrightarrow C_6H_5{-}CH{=}CH{-}Ar + HCl + N_2$$

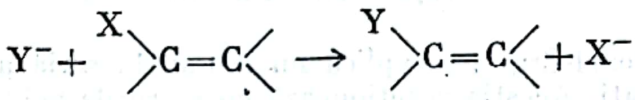
Din materialul expus mai sus rezultă că toate reacțiile de substituție directă la atomul de carbon nesaturat, cunoscute pînă în prezent sînt procese homolitice, radicalice. Reactanții electrofili nu substituie atomii legați de atomul de carbon nesaturat, ci se adiționează la dubla legătură.

Acest lucru este ușor de înțeles, deoarece electronii π sînt mai mobili decît electronii σ. Apropierea reactantului electrofil de moleculă produce în primul rînd polarizarea acesteia, prin deplasarea electronilor π. După aceea reactantul electrofil se adiționează prin perechea de electroni π a compusului nesaturat, urmînd apoi adiția reactantului nucleofil



Evident că în cazul general, adiția moleculei electrofile AB se poate produce și fără disocierea ei prealabilă într-o parte electrofilă A^+ și una nucleofilă B^-.

Reacțiile de substituție nucleofilă

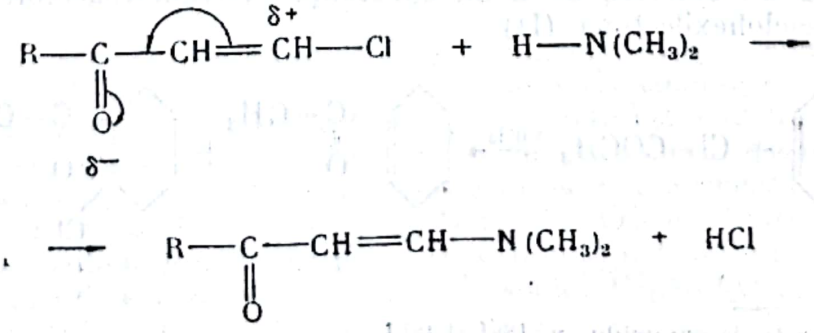


la derivații cei mai simpli ai hidrocarburilor nesaturate (de exemplu la clorura de vinil, clorura de propenil etc.) decurg, după cum se știe, foarte greu și numai în condiții energice.

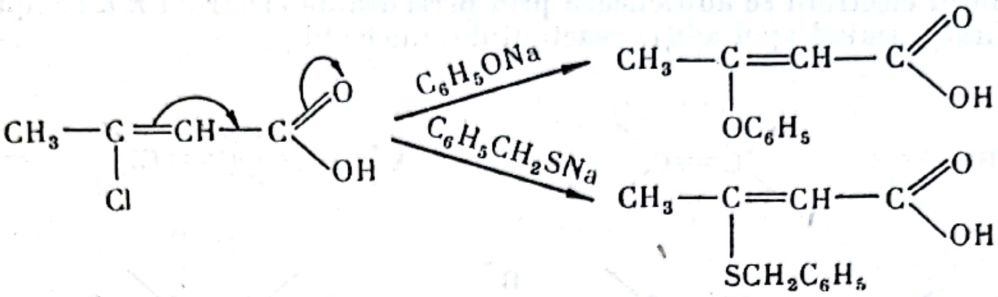
Reacțiile de acest gen se produc mai ușor în prezența unui catalizator, cuprul metalic, dar probabil că în acest caz mecanismul devine radicalic.

Atomii (de exemplu atomii de halogen) legați de carbonul nesaturat sînt mai mobili, atunci cînd de atomul de carbon nesaturat vecin este legată o grupă atrăgătoare de electroni, de exemplu grupa carbonil, carboxil etc.

Astfel, în molecula alchil-clorvinilcetonelor clorul se substituie ușor prin reactanți nucleofili, de exemplu [8]



Din același motiv este mobil și clorul din acizii β-clorcrotonic și β-clorizocrotonic



Pînă în prezent nu s-a lămurit dacă aceste reacții sînt procese de substituție directă, sau procese de adiție-eliminare, deoarece nu există cercetări dedicate special acestui domeniu.

REACȚIA FRIEDEL-CRAFTS *)

Reacția Friedel-Crafts se aplică nu numai în seria aromatică, ci și la compușii nesaturați. Aceștia reacționează cu clorurile acide și cu clorura de aluminiu, cu formare de cetone nesaturate.

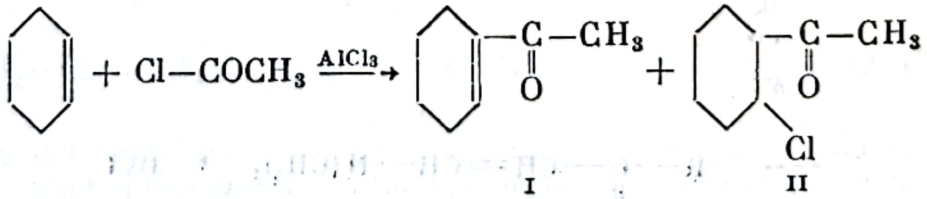
Această reacție a fost studiată pentru prima oară de Kondakov [8c], în cazul izobutenei și trimetiletilenei (în locul clorurii de aluminiu s-a folosit clorura de zinc).

Din izobutenă și clorură de acetil se formează în această reacție oxid de mezitil

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + ClCOCH_3 \xrightarrow{AlCl_3} (CH_3)_2C{=}CH{-}COCH_3 + HCl$$

Deosebit de mult studiată a fost reacția ciclohexenei cu clorura de acetil [8d], [8e].

La efectuarea reacției în sulfură de carbon, cu clorură de aluminiu, se formează un amestec de două substanțe: tetrahidroacetofenona (I) și metil-2-clorciclohexilcetona (II)



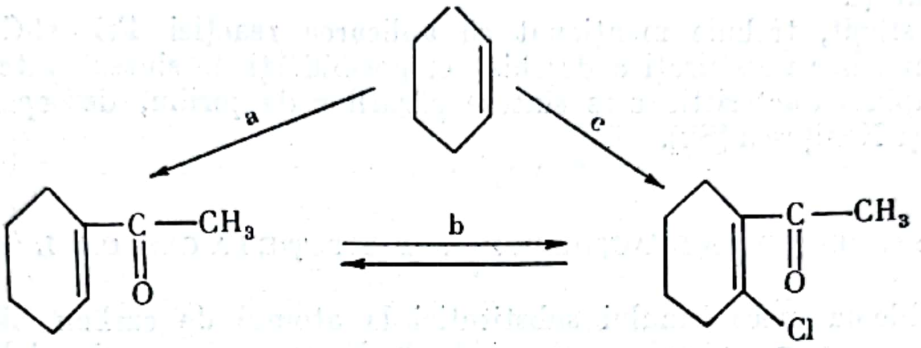
*) Referate de ansamblu, v. [8a] și [8b].

Clorcetona (II) pierde acid clorhidric la fierbere îndelungată cu clorură de aluminiu și se transformă în cetona nesaturată (I).

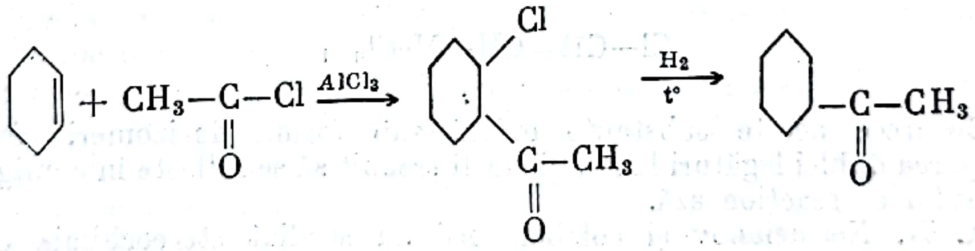
S-a emis ipoteza că în această reacție se formează la început numai clorcetona (II), care elimină apoi acid clorhidric, transformîndu-se în tetrahidroacetofenona (I).

Dar această ipoteză nu este dovedită, deoarece eliminarea acidului clorhidric din clorcetona (II) este o reacție reversibilă; se poate considera, dimpotrivă, că în reacția ciclohexenei cu clorura de acetil se produce substituție directă, cu formarea exclusivă a tetrahidroacetofenonei (I). Clorcetona este un produs secundar, format prin adiția acidului clorhidric la cetona (I).

Căile posibile ale reacției (a, b sau c, b) sînt date în schema de mai jos



Studiind această reacție, Nenițescu a descoperit o interesantă reacție de *acetilare hidrogenantă*, cunoscută în literatură sub numele de *reacția Nenițescu*. În primul stadiu, la —10—15°C, la adăugarea a doi moli $AlCl_3$ se formează β-clorcetona. La încălzire, în prezența ciclohexanului (ca donor de hidrogen) se elimină acid clorhidric și se formează cetona saturată [8f] [8g]



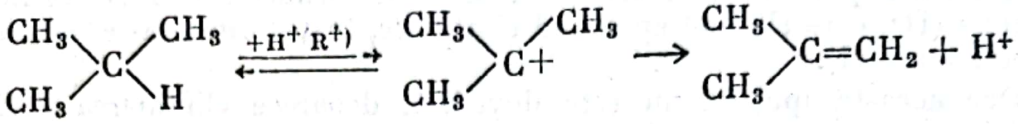
S-a mai stabilit [8h] că și compușii saturați pot participa la reacția Friedel-Crafts.

La prima vedere acest fapt contrazice concluzia asupra analogiei între reacția Friedel-Crafts în seria aromatică și în seria compușilor nesaturați.

În urma unor cercetări amănunțite Nenițescu [8i] și colaboratorii [8j] au stabilit un fapt important și anume că clorura de aluminiu (în special cea pură, anhidră) are o acțiune dehidrogenantă. Ca urmare se formează un compus nesaturat și el este acela care participă la reacția Friedel-Crafts.

Acțiunea dehidrogenantă a clorurii de aluminiu se manifestă în prezența activatorilor, ca de exemplu apa, cu care dă acidul $H^+[AlCl_3OH]^-$ sau halo-

genurile de alchil, cînd se formează $R^+AlCl_4^-$. Cationii H^+ sau R^+ extrag un ion de hidrură din hidrocarbură, dînd H_2 sau RH și un carbocation



În cazul reacției Friedel-Crafts cu parafinele este esențială formarea olefinelor. Compușii saturați nu participă direct la reacție.

Evident că lămurirea mecanismului reacției Friedel-Crafts cu compușii saturați nu permite înțelegerea mersului real al acestei reacții în cazul compușilor nesaturați.

În sfîrșit, trebuie menționat că aplicarea reacției Friedel-Crafts în seria compușilor nesaturați a deschis noi posibilități de sinteză interesante. Un exemplu caracteristic este sinteza sărurilor de piriliu, descoperită de Balaban și Nenițescu [8k].

DESPRE STEREOCHIMIA REACȚIILOR DE SUBSTITUȚIE LA CARBONUL OLEFINIC

Problema mecanismului substituției la atomul de carbon olefinic a fost studiată timp de mai mulți ani de A. N. Nesmeianov și colaboratori.

Deoarece multe reacții, socotite formal ca reacții de substituție sînt în realitate procese de adiție și eliminare, era important de a alege ca obiecte de studiu astfel de procese, în care dubla legătură să nu fie atinsă în timpul reacției și unde să existe siguranță absolută că procesele studiate sînt reacții de substituție directă.

Asemenea reacții s-au dovedit a fi reacțiile de schimb de metale în compușii organo-metalici clorvinilici de tipul

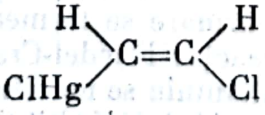
$$Cl-CH=CH-MeCl_{n-1}$$

Deoarece aceste substanțe există sub formă de izomeri *cis-trans*, participarea dublei legături la reacție ar fi trebuit să se reflecte în configurația compusului ce reacționează.

A. N. Nesmeianov și colaboratorii au studiat stereochimia acestor reacții.

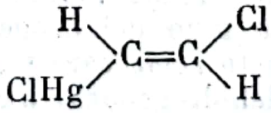
Ca substanțe inițiale s-au luat cei doi stereoizomeri ai clorurii de β-clorvinilmercur Cl—CH=CH—HgCl și cei doi stereoizomeri ai di-β-clorvinilmercurului $(ClCH=CH)_2Hg$; configurația tuturor celor patru compuși a fost stabilită riguros prin metode chimice și fizice.

izomerii cis

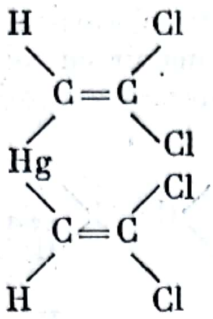


p. t. 79°

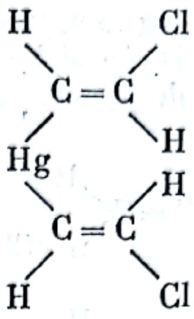
izomerii trans



p. t. 124°



lichid



p. t. 70°C

La tratarea uneia din cele patru substanțe cu clor, clorură stanoasă, triclorură de taliu, tetraacetat de plumb, aliaj de sodiu-staniu sau cu mercur metalic A. N. Nesmeianov și A. E. Borisov au realizat o serie de migrări ale grupei clorvinilice de la un atom la altul și au cercetat stereochimia acestor migrări [9].

În aceste reacții de schimb s-a constatat în toate cazurile formarea unui singur stereoizomer al noului compus clorvinilic. În toate cazurile configurația grupei clorvinilice a stereoizomerului obținut era identică cu cea inițială.

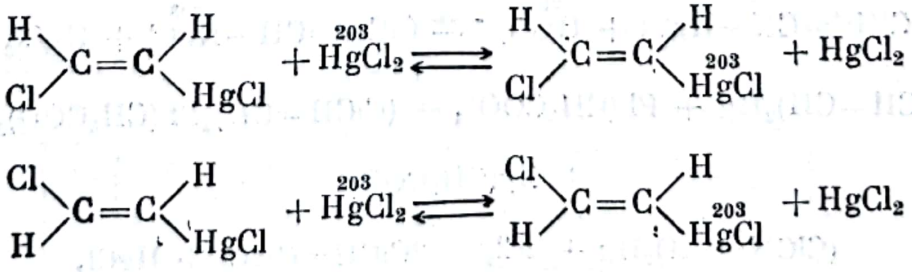
Migrările grupei clorvinilice sînt arătate în schema de la p. 373.

După cum se vede din această schemă, pornind de la izomerul *trans* al clorurii de β-clorvinilmercur se poate realiza un ciclu de reacții care constă din două, trei sau patru etape și care se întoarce întotdeauna la aceeași clorură de *trans*-β-clorvinilmercur (3,4) (3,8,5) (3,9,6) (3,10,7) (3,8,11,7) (3,9,12,7). Este cu totul improbabil ca în toate aceste cicluri de reacții să se producă o transformare a configurației *trans* a radicalului clorvinilic în configurație *cis* și invers de exact același număr de ori, necesar în fiecare caz în parte pentru întoarcerea la forma inițială.

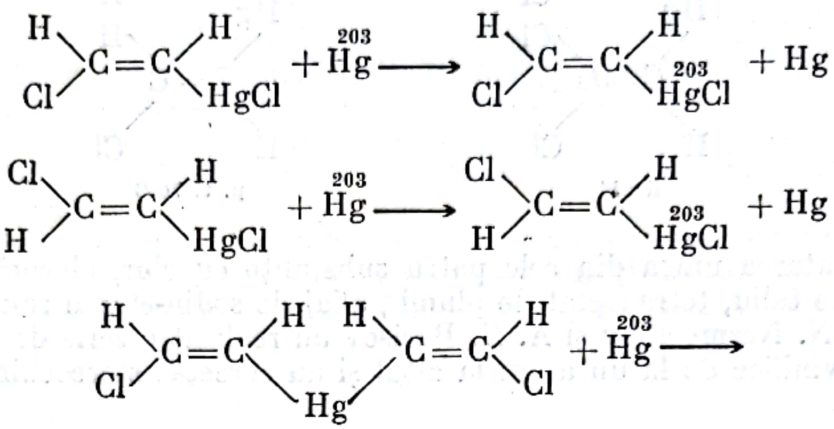
Datele sporadice existente asupra stereochimiei substituției nucleofile la atomul de carbon olefinic arată că aceste reacții pot avea loc atît cu modificarea, cît și cu păstrarea configurației.

O dovadă directă a păstrării configurației stereochimice în reacțiile de substituție homolitică și electrofilă la atomul de carbon olefinic s-a obținut prin efectuarea reacțiilor de schimb izotopic cu mercur radioactiv [9a].

Clorurile de *cis*- și *trans* -β-clorvinilmercur reacționează repede, la rece, în acetonă cu clorură mercurică radioactivă, cu păstrarea riguroasă a configurației

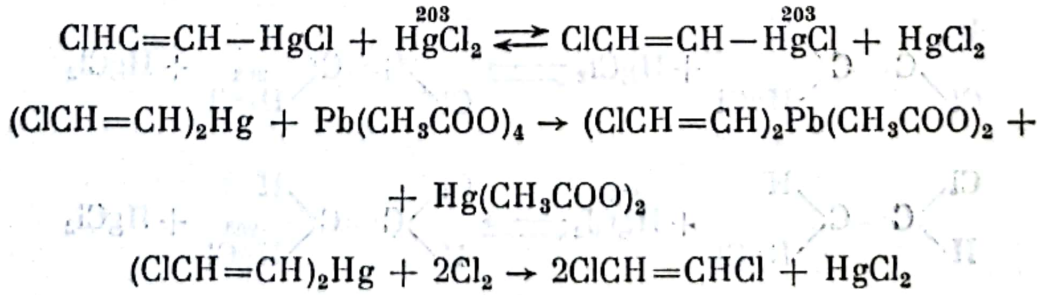


În mod analog se produce și reacția între clorurile de *cis*- și *trans*-β-clorvinilmercur și bis-*cis*- și bis-*trans*-clorvinilmercur cu mercurul metalic, în care se constată de asemenea păstrarea riguroasă a configurației



Prin urmare, toate aceste reacții au loc cu păstrarea riguroasă a configurației grupei clorvinilice, la trecerea ei de la un atom la altul.

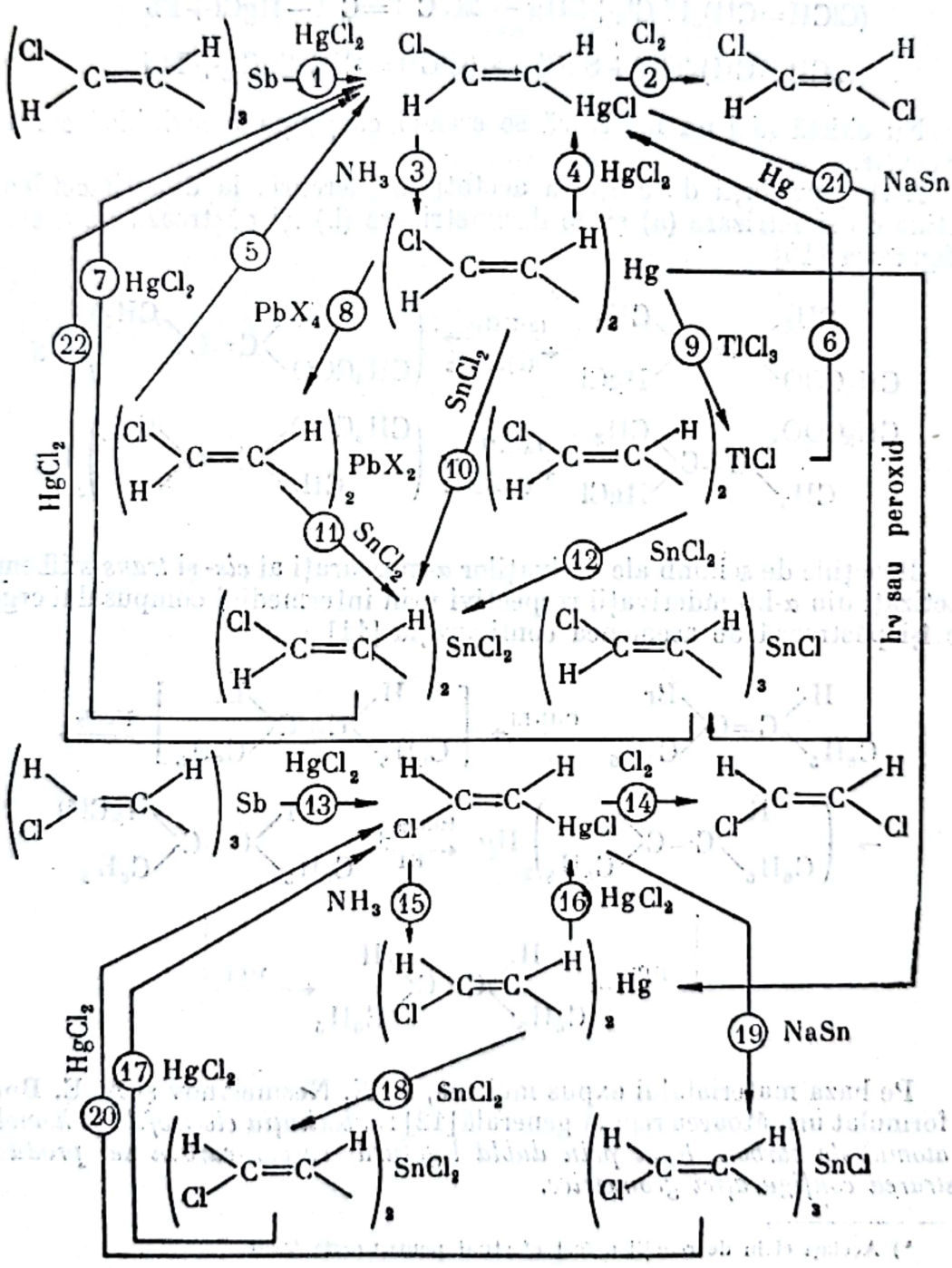
Reacțiile de schimb reprezentate în schemă pot fi împărțite în două grupe. Pe de-o parte, este vorba de reacții de substituție electrofilă la atomul de carbon nesaturat



$$(ClCH{=}CH)_3Sb + 3HgCl_2 \rightarrow 3ClCH{=}CHHgCl + SbCl_3$$

$$(ClCH{=}CH)_2SnCl_2 + 2HgCl_2 \rightarrow ClCH{=}CHHgCl + SnCl_4$$

După caracterul lor electronic aceste reacții sînt perfect analoge cu reacțiile obișnuite de substituție în seria aromatică (halogenare, nitrare, mercurare etc.).



Pe de altă parte, unele reacții decurg fără îndoială după mecanismul homolitic

$$(ClCH{=}CH)_2Hg + Hg^{203} \rightleftharpoons (ClCH{=}CH)_2Hg^{203} + Hg$$

$$(ClCH{=}CH)_2Hg + SnCl_2 \rightarrow (ClCH{=}CH)_2SnCl_2 + Hg$$

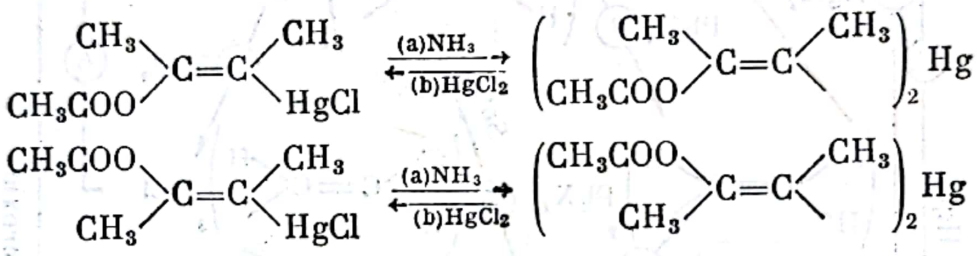
$$(ClCH{=}CH)_2PbCl_2 + SnCl_2 \rightarrow (ClCH{=}CH)_2SnCl_2 + PbCl_2$$

$$(ClCH{=}CH)_2PbCl_2 + 2Hg \rightarrow 2ClCH{=}CH{-}HgCl + Pb$$

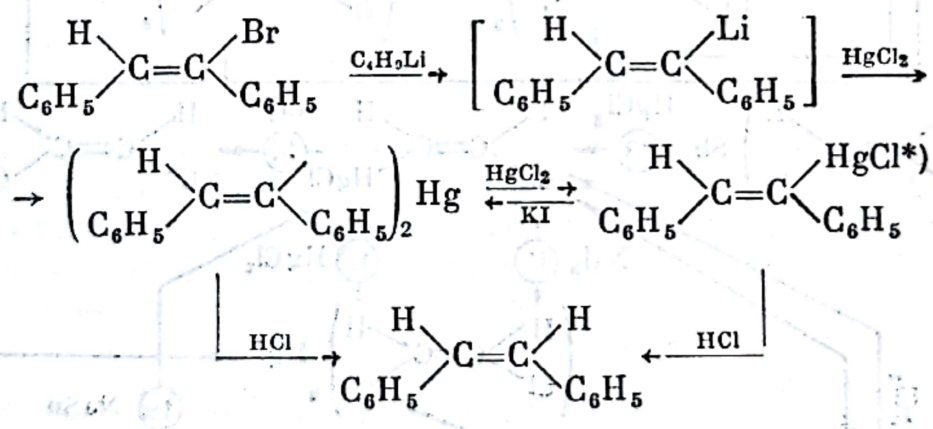
$$(ClCH{=}CH)_2TlCl + SnCl_2 \rightarrow (ClCH{=}CH)_2SnCl_2 + TCl$$

Nu există nici un motiv să se creadă că grupa clorvinilică constituie o excepție.

Astfel, produșii de adiție a acetatului mercuric la dimetilacetilenă în reacțiile de simetrizare (a) și de desimetrizare (b) își păstrează de asemenea configurația [10]



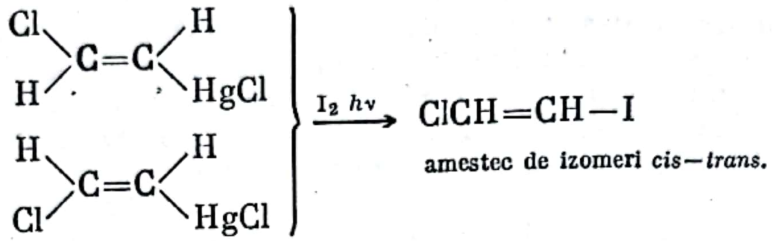
Reacțiile de schimb ale derivaților α-mercurați ai *cis*- și *trans*-stilbenului, sintetizați din α-bromderivații respectivi prin intermediul compusului organolitic își păstrează de asemenea configurația [11]



Pe baza materialului expus mai sus, A. N. Nesmeianov și A. E. Borisov au formulat următoarea regulă generală [12]: *substituția electrofilă și homolitică la atomul de carbon, legat prin dublă legătură carbon-carbon se produce cu păstrarea configurației geometrice.*

*) Același ciclu de reacții a fost efectuat pentru seria *trans*.

Se pare că reacțiile ce decurg prin radicali liberi nu se supun acestei reguli. Astfel, clorurile de *cis*- și *trans*-β-clorvinilmercur reacționează în mediu de tetraclorură de carbon cu iodul la temperatura camerei și la iluminare, formînd același amestec de *cis*- și *trans*-cloriodetilene [12 a]



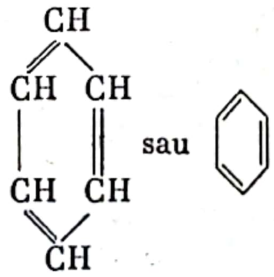
Reacția este de ordinul I în raport cu iodul și de ordinul zero în raport cu compusul organo-mercuric, așa cum este de așteptat pentru reacțiile fotochimice, decurgînd prin radicali liberi.

În prezența iodurii de cadmiu și fără iluminare, reacția are loc după mecanism bimolecular electrofil. În acest caz ea este de ordinul I în raport cu fiecare din componente și decurge în alcool, dioxan sau formamidă cu păstrarea riguroasă a configurației [12 a].

SUBSTITUȚIA ÎN SERIA AROMATICĂ

Structura benzenului. Din seria aromatică fac parte compuși a căror moleculă conține o grupare ciclică deosebită din șase atomi de carbon; cea mai simplă grupare de acest fel există în benzen.

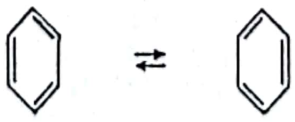
Molecula benzenului este un ciclu, format din 6 grupe metinice. Structura benzenului se reprezintă de obicei cu ajutorul formulei lui Kekulé



Trebuie avut în vedere că această formulă, care redă just ordinea legării atomilor în molecula benzenului, este nesatisfăcătoare din unele puncte de vedere.

Conform acestei formule, molecula benzenului ar trebui să aibă o axă de simetrie de ordinul trei și forma unui hexagon neregulat, deoarece lungimea unei legături simple C—C este de obicei egală cu 1,54 Å, iar lungimea legăturii duble C=C este egală cu 1,32 Å. În realitate însă, molecula benzenului are o axă de simetrie de ordinul șase, iar toate cele șase legături carbon-carbon au aceeași lungime, 1,40 Å, adică o lungime intermediară între legătura C—C simplă și dublă.

Încercările de a pune de acord formula lui Kekulé cu datele experimentale, presupunîndu-se o oscilație imperceptibil de rapidă a legăturilor (tautomerie electronică), sînt lipsite de sens fizic

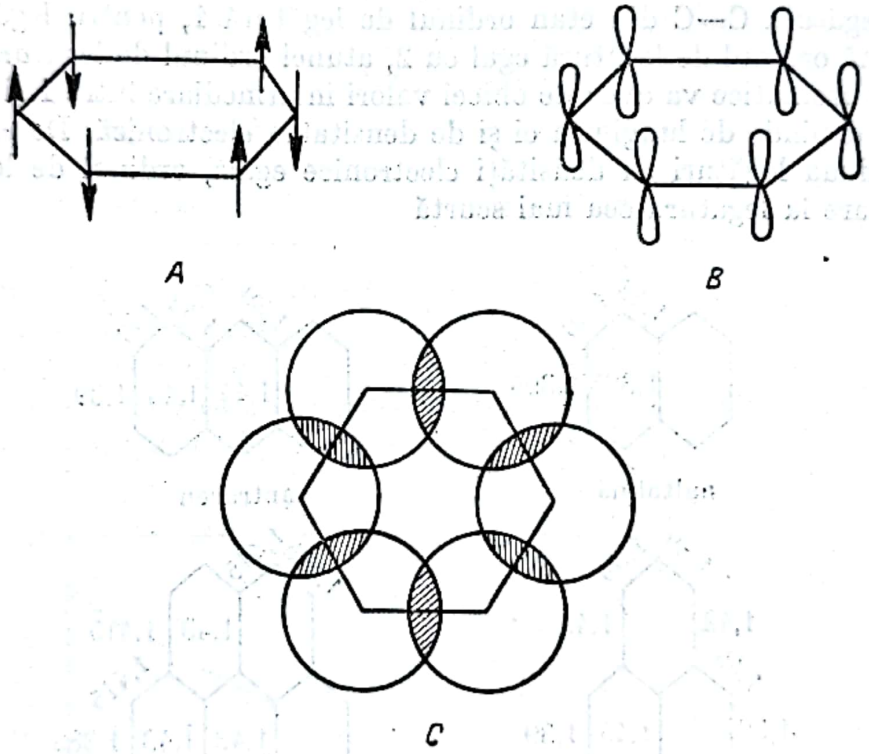


Datele existente astăzi pledează în favoarea următoarei scheme a structurii benzenului: toți cei șase atomi de carbon (și cei șase atomi de

hidrogen) se găsesc în același plan (fapt experimental), iar norii electronilor π ai atomilor de carbon sînt perpendiculari pe planul moleculei (și deci sînt paraleli între ei).

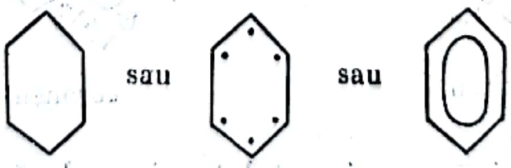
În figura 8.1 *A* electronii π sînt notați convențional prin săgeți. Sensul diferit al săgeților arată că electronii π ai atomilor de carbon vecini se deosebesc prin spinul lor. Norul fiecărui electron π este acoperit atît de norul vecinului din stînga, cît și de norul vecinului din dreapta. Această particularitate a norului electronilor π din nucleul benzenic nu este reflectată în figura 8.1*A* și *B*, dar ea devine vizibilă dacă modelul electronic spațial al moleculei benzenului (de tipul modelului reprezentat în figura 8 1*B*) se proiectează în plan (figura 8.1*C*).

Prin urmare, fiecare atom de carbon al nucleului benzenic este legat de cei doi atomi vecini nu numai prin electroni σ ci și prin electroni π.



8.1. Schema norului electronic al moleculei benzenului.

Ar fi logic de reprezentat formula de structură a benzenului în modul următor



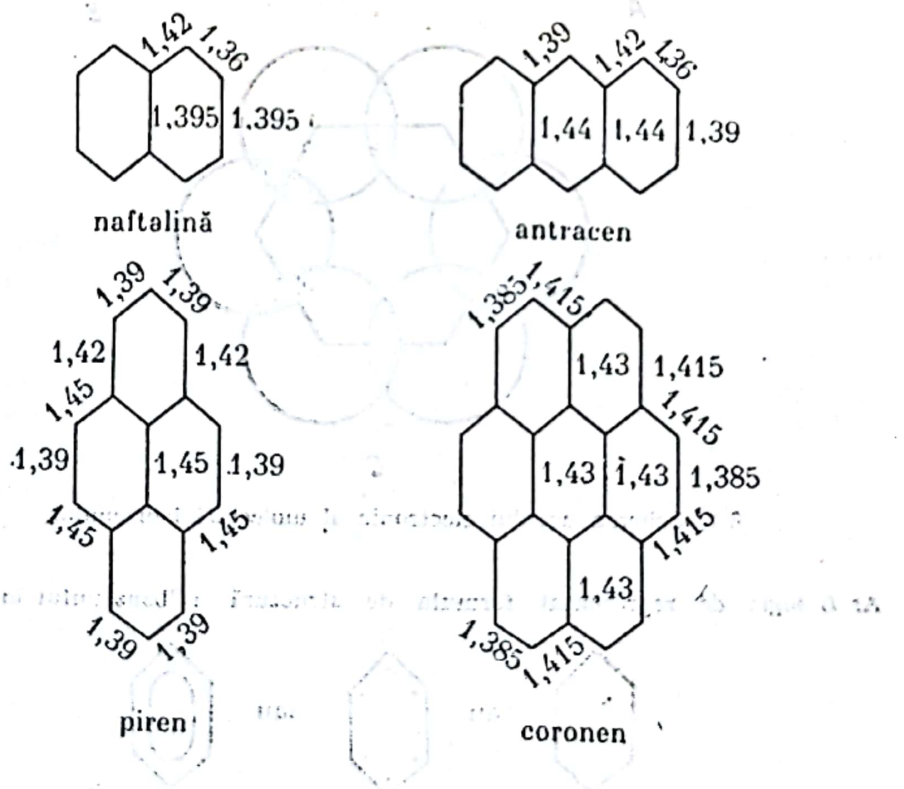
(punctele din formula a doua și cercul înscris din formula a treia simbolizează electronii π). Pentru a păstra însă concepțiile obișnuite asupra tetravalenței carbonului, chimiștii folosesc formula lui Kekulé, dîndu-și perfect seama de avantajele și defectele ei.

Legătura carbon-carbon din benzen se deosebește de legătura etilenică prin densitate electronică și lungime. În etilenă dubla legătură este o combinare a unei legături σ și a unei legături π, formată din doi electroni π. În benzen, fiecărei legături C—C îi revine (pe lîngă electronii σ) o densitate electronică egală cu densitatea unui electron π.

În hidrocarburile aromatice condensate densitatea electronică a unor legături C—C este și mai mică. În grafit, densitatea electronică a fiecărei legături C—C este egală cu densitatea a doi electroni σ și 2/3 electroni π.

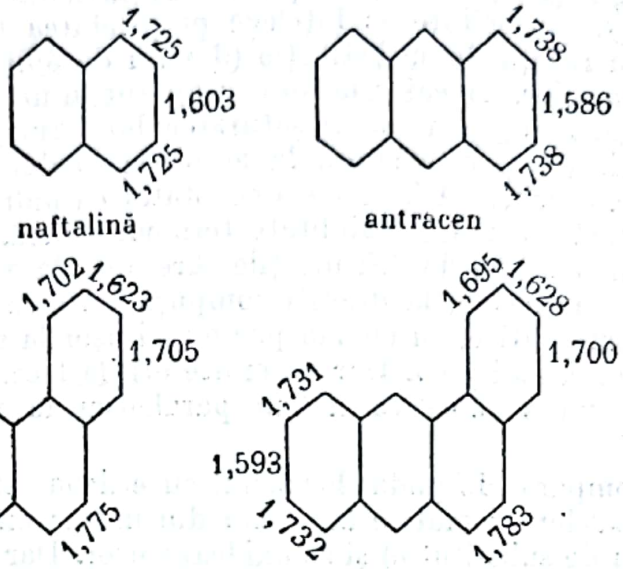
În molecula benzenului toate distanțele interatomice sînt egale (1,40 Å), dar în hidrocarburile aromatice mai complicate ele sînt neegale. Mai jos se dau distanțele interatomice în naftalină, antracen, piren, coronen [1], [2].

Pentru caracterizarea diferitelor legături din compușii aromatici se utilizează de multe ori noțiunea de „ordin de legătură". Dacă se consideră pentru legătura C—C din etan ordinul de legătură 1, pentru legătura C=C din etilenă ordinul de legătură egal cu 2, atunci ordinul de legătură în hidrocarburile aromatice va avea de obicei valori intermediare între 1 și 2. Ordinul legăturii depinde de lungimea ei și de densitatea electronică. De exemplu, în cazul a două legături cu densități electronice egale, ordinul de legătură va fi mai mare la legătura cea mai scurtă



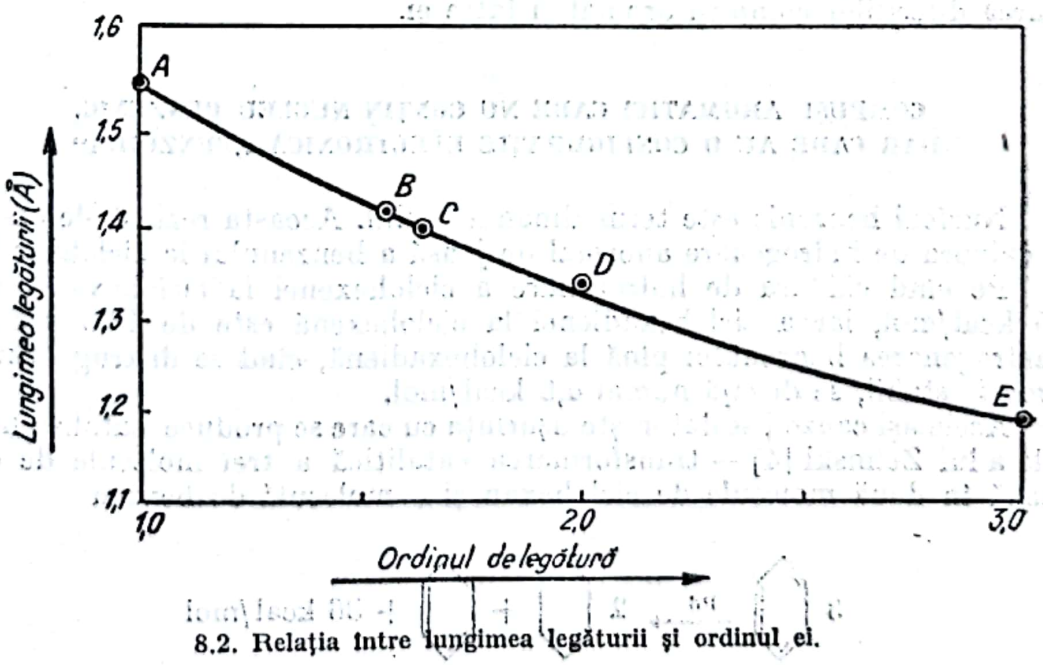
Dacă se determină experimental lungimea legăturii, se poate calcula ordinul ei; dimpotrivă, cunoscînd ordinul de legătură se poate calcula lungimea ei.

Mai jos se dau ordinele de legătură în unele hidrocarburi, calculate după metoda orbitalilor moleculari [3]



Pentru benzen ordinul tuturor legăturilor, calculat prin această metodă este egal cu 1,667, iar pentru grafit, 1,53.

Relația între lungimea și ordinul de legătură (calculat după metoda orbitalilor moleculari) este reprezentată în figura 8.2, unde se dau punctele pentru etan (*A*), grafit (*B*), benzen (*C*), etilenă (*D*) și acetilenă (*E*).



8.2. Relația între lungimea legăturii și ordinul ei.

NOȚIUNEA DE AROMATICITATE

În chimia organică există noțiunea de *aromaticitate, de proprietăți aromatice.* Prin aromaticitate se înțelege proprietatea unei substanțe de a participa ușor la reacții de susbstituție (dar nu de adiție) și de a fi stabilă la acțiunea oxidanților. Această noțiune a apărut în urma cercetării proprietăților benzenului care, cu toată nesaturarea lui formală, participa ușor la reacții de substituție și este stabil la acțiunea oxidanților, spre deosebire de hidrocarburile etilenice. Ulterior s-a constatat că hidrocarburile aromatice au, pe lîngă aceasta, o mare stabilitate termodinamică.

Trebuie ținut seama de dificultățile care apar la aplicarea consecventă a noțiunii de aromaticitate la diferiți compuși. Se consideră că substanțele sînt cu atît mai aromatice, cu cît iau parte mai ușor la reacții de substituție și cu cît se oxidează mai greu. Dar de multe ori, la trecerea de la unele substanțe la altele nu se observă niciun paralelism în modificarea acestor proprietăți.

Dacă se compară, de pildă, benzenul cu etilena este ușor de constatat absența proprietăților aromatice la acesta din urmă; etilena dă ușor reacții de adiție (dar nu de substituție) și se oxidează ușor. Dar chiar la compararea aromaticității benzenului cu aceea a naftalinei apar dificultăți: naftalina dă mai ușor reacții de adiție și, în același timp, se oxidează mai ușor. O situație asemănătoare apare de exemplu la compararea aromaticității benzenului cu aceea a pirolului. Ultimul posedă, cum se spune uneori, „proprietăți supraaromatice“ (el dă foarte ușor reacții de substituție), dar se oxidează tot atît de ușor.

Din cele expuse mai sus rezultă că noțiunea de aromaticitate are o valoare relativă; este, probabil, mai rațional de folosit această noțiune pentru compararea compușilor aromatici cu alte clase de compuși și nu pentru compararea diferiților compuși aromatici între ei.

COMPUȘI AROMATICI CARE NU CONȚIN NUCLEU BENZENIC, DAR CARE AU O CONFIGURAȚIE ELECTRONICĂ „BENZOIDĂ“

Nucleul benzenic este termodinamic stabil. Aceasta rezultă de exemplu din căldura de hidrogenare anormal de joasă a benzenului la ciclohexadienă.

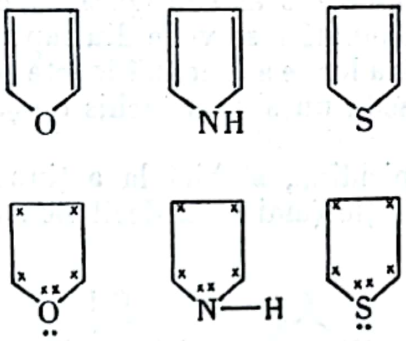
Pe cînd căldura de hidrogenare a ciclohexenei la ciclohexan este de 23,5 kcal/mol, iar a ciclohexadienei la ciclohexenă este de 18,5 kcal/mol, la hidrogenarea benzenului pînă la ciclohexadienă, cînd se distruge sistemul aromatic stabil, se degajă numai 4,5 kcal/mol.

Aceleiași cauze i se datorește ușurința cu care se produce cataliza ireversibilă a lui Zelinski [4] — transformarea catalitică a trei molecule de ciclohexenă în două molecule de ciclohexan și o moleculă de benzen

Datorită stabilității termodinamice mari a benzenului și a altor hidrocarburi aromatice, ele se formează ușor în diferite procese pirogenetice.

Dacă într-un sistem ciclic există două duble legături conjugate și pe lîngă aceasta există posibilitatea apariției unei duble legături suplimentare, cu formarea unui sistem ciclic de șase electroni („sistem electronic benzoid"), această posibilitate se realizează de obicei ușor, după cum se vede în cazul dehidrogenării ciclohexadienei. De multe ori rolul celui de-al cincilea și al șaselea electron π poate fi jucat de perechea de electroni neparticipanți *p* ai unui heteroatom (oxigen, azot, sulf etc.) așezat în mod convenabil într-un ciclu.

Așa se întîmplă, de exemplu, în cazul celor mai simpli heterocicli cu cinci atomi: furanul, pirolul și tiofenul



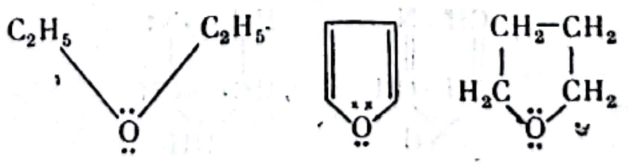
Deoarece formarea unui sistem închis de șase electroni (sistem „benzoid") este avantajată energetic, în acești compuși rolul perechii de electroni π deficitare îl joacă electronii neparticipanți *p* ai oxigenului, azotului și sulfului (notați prin cruciulițe).

După cum se vede, configurația electronică a acestor inele heterociclice cu cinci atomi se aseamănă cu configurația electronică a nucleului benzenic.

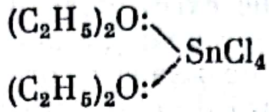
Aceasta determină proprietățile aromatice ale heterociclilor cu cinci atomi. Dacă electronii *p* ai heteroatomului nu ar reacționa cu electronii π ai dublelor legături, compușii heterociclici s-ar asemăna prin caracterul lor chimic cu butadiena și nu cu hidrocarburile aromatice.

Evident că participarea electronilor *p* ai heteroatomilor la formarea configurației electronice ciclice nu poate să nu se manifeste asupra naturii chimice a acestor heteroatomi.

Astfel, oxigenul din furan se deosebește de oxigenul din eter sau din tetrahidrofuran



Oxigenul din eter și din tetrahidrofuran dă ușor săruri de oxoniu, de exemplu cu $SnCl_4$

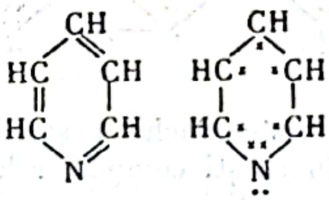


Oxigenul din furan, ai cărui electroni *p* reacționează cu electronii π ai nucleului (din care cauză oxigenul are o sarcină pozitivă, caracter de oxoniu) nu dă complex cu $SnCl_4$.

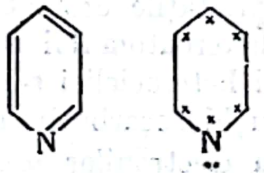
Participarea electronilor *p* ai azotului la interacțiunea cu electronii π ai nucleului face ca pirolul să fie întrucîtva lipsit de proprietățile bazice, atît de caracteristice pentru aminele secundare. În tiofen sulful nu seamănă cu sulful din tioeteri; de exemplu, el este stabil la acțiunea oxidanților.

Rolul extrem de important al configurației electronice „benzoide" în conferirea proprietăților aromatice se vede din faptul că unii heterocicli care după compoziția și structura lor se aseamănă foarte puțin, sau nu se aseamănă cu benzenul, dar care posedă un sistem închis de șase electroni, au proprietăți aromatice.

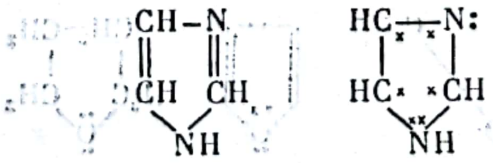
Așa este de pildă piridina, stabilă la acțiunea oxidanților și care ia parte la reacții de substituție (mai greu decît benzenul)



Deoarece doi electroni ai atomului de azot nu participă la formarea sistemului electronic „benzoid", piridina este o bază

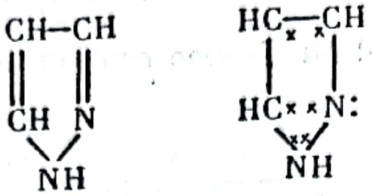


Imidazolul are proprietăți aromatice (ia parte la reacții de substituție, este stabil la acțiunea oxidanților, nu se modifică la tratare cu $H_2Cr_2O_7$, dar se distruge cu $KMnO_4$)



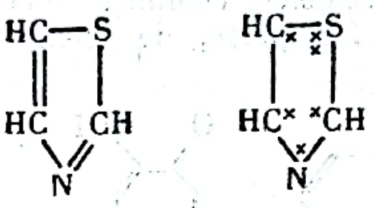
În legătură cu faptul că perechea de electroni p a unuia din atomii de azot nu participă la formarea sistemului electronic „benzoid", imidazolul are, spre deosebire de pirol, proprietăți bazice.

Proprietățile aromatice sînt și mai pronunțate la pirazol

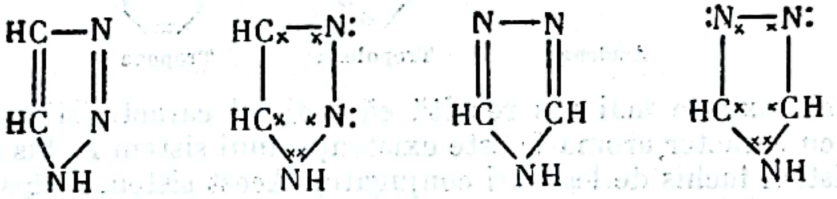


Pirazolul se halogenează, se nitrează, se sulfonează; aminele lui se diazotează. El este tot atît de stabil la acțiunea oxidanților ca și benzenul.

Tiazolul are proprietăți aromatice foarte asemănătoare cu ale piridinei



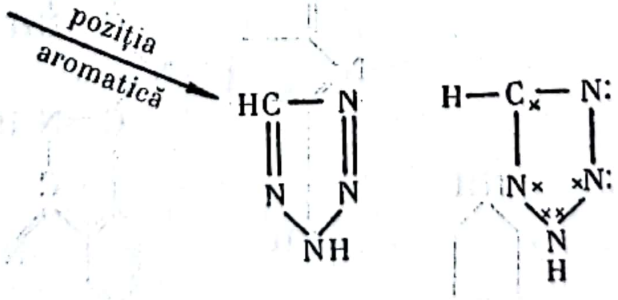
În triazoli



1,2,3—triazol 1,2,4—triazol

există numai două grupe metinice; totuși triazolii sînt compușii stabili, cu caracter aromatic.

În tetrazol

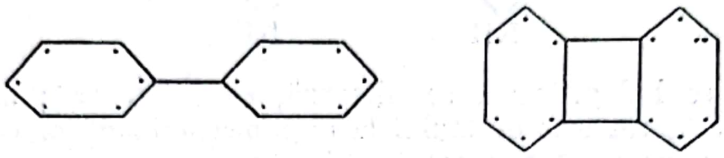


există numai o singură grupă metinică, dar și el are proprietăți aromatice: tetrazolul este stabil, el ia parte la reacții de substituție; aminele lui se diazotează.

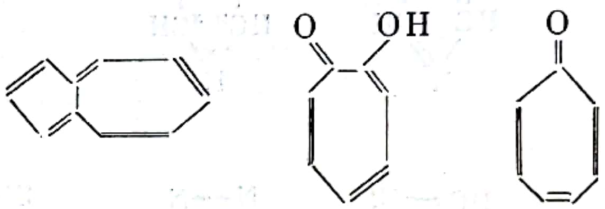
ALȚI COMPUȘI AROMATICI

Compușii aromatici nu trebuie să aibă neapărat un sextet ciclic de electroni π. Astfel, hidrocarburile condensate, naftalina, antracenul, fenantrenul, au sisteme ciclice de electroni π mai complicate, dar posedă totuși proprietăți aromatice.

Bifenilul și bifenilenul au sisteme continue de 12 electroni π și sînt compuși aromatici

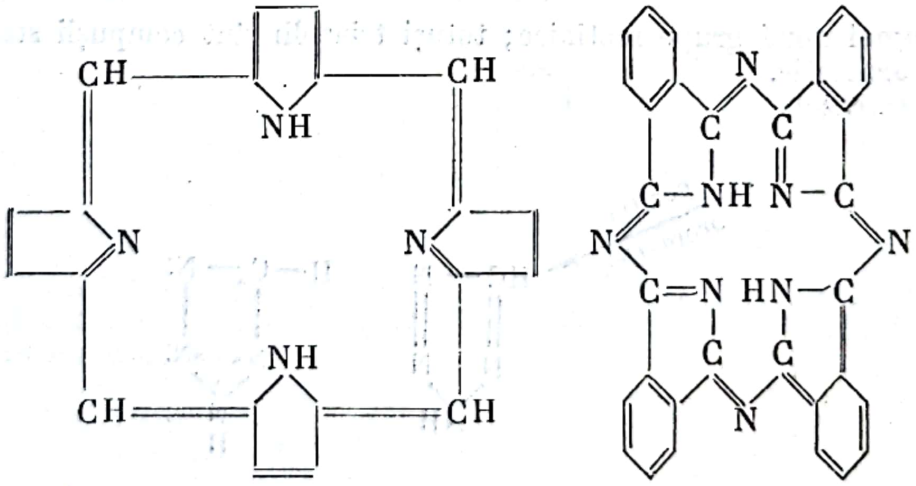


S-au descoperit de asemenea compuși aromatici care nu conțin inele benzenice*). Din acestea fac parte, de exemplu, azulenele, tropolonele, troponele.



Azulena Tropolona Tropona

Din cele expuse mai sus rezultă că indiciul caracteristic al structurii compușilor cu caracter aromatic este existența unui sistem închis de electroni π (a unui sistem închis de legături conjugate). Acest sistem închis de legături conjugate poate fi foarte complex și totuși molecula va avea caracter aromatic. Astfel, inelul aromatic al porfirinelor și al ftalocianinei este format din 16 atomi



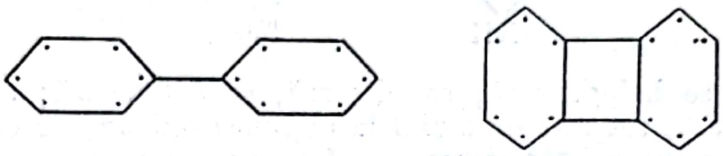
Sistemul porfirinic Ftalocianina

*) Vezi, de exemplu, referatul lui M. E. Volpin, Успехи Химии, *29*, 298 (1960).

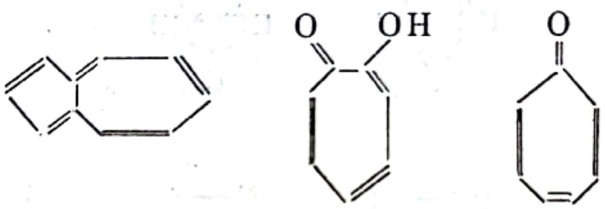
ALȚI COMPUȘI AROMATICI

Compușii aromatici nu trebuie să aibă neapărat un sextet ciclic de electroni π. Astfel, hidrocarburile condensate, naftalina, antracenul, fenantrenul, au sisteme ciclice de electroni π mai complicate, dar posedă totuși proprietăți aromatice.

Bifenilul și bifenilenul au sisteme continue de 12 electroni π și sînt compuși aromatici

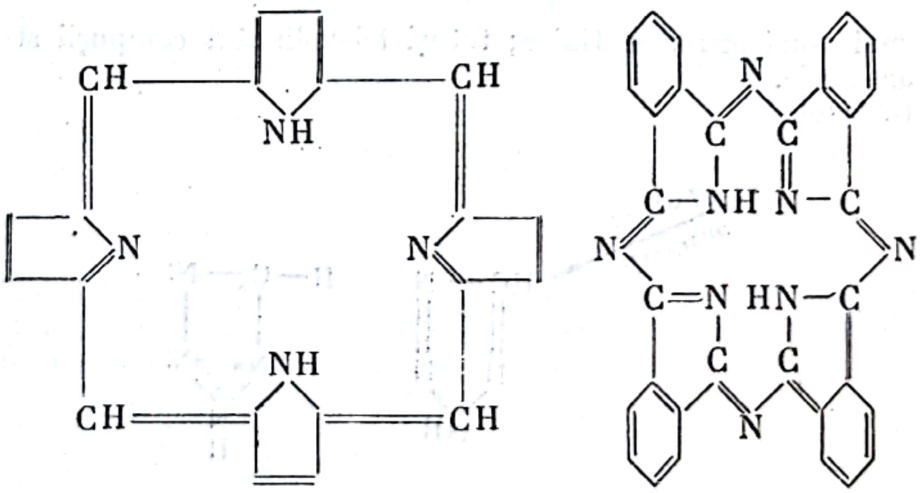


S-au descoperit de asemenea compuși aromatici care nu conțin inele benzenice*). Din acestea fac parte, de exemplu, azulenele, tropolonele, troponele.



Azulena Tropolona Tropona

Din cele expuse mai sus rezultă că indiciul caracteristic al structurii compușilor cu caracter aromatic este existența unui sistem închis de electroni π (a unui sistem închis de legături conjugate). Acest sistem închis de legături conjugate poate fi foarte complex și totuși molecula va avea caracter aromatic. Astfel, inelul aromatic al porfirinelor și al ftalocianinei este format din 16 atomi



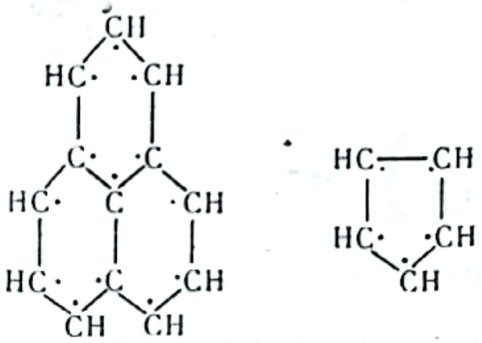
Sistemul porfirinic Ftalocianina

*) Vezi, de exemplu, referatul lui M. E. Volpin, Успехи Химии, *29*, 298 (1960).

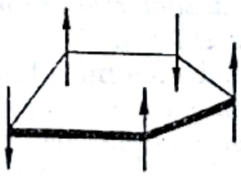
Una din condițiile importante ale aromaticității moleculei este *planaritatea* ei. În molecula ciclooctatetraenei există un sistem închis de patru duble legături conjugate, dar molecula nu are structură plană (planaritatea moleculei ciclooctatetraenei este imposibilă din cauza tensiunii Bayer prea mari în ciclu)

În ciclooctateraenă axele tuturor norilor electronici nu se pot așeza paralel una față de alta, pentru ca prin întrepătrunderea lor să se formeze un sistem electronic unic, asemănător celui existent în benzen (v. p. 377). De aceea, ciclooctetraena este un sistem de duble legături închise, dar izolate. Din această cauză ciclooctateraena este foarte nesaturată și nu are proprietăți aromatice.

O altă condiție importantă a aromaticității moleculei este cuplarea tuturor electronilor π care formează sistemul închis. Pentru ca molecula să fie aromatică nu este suficient ca ea să aibă un sistem ciclic de electroni. Mai jos se reprezintă două molecule în care aceste condiții sînt îndeplinite și care totuși nu pot exista



Aceste sisteme nu pot exista, deoarece ele conțin un număr impar de electroni π și din această cauză unul din ei este impar. Aceasta este ușor de văzut în cazul ciclopentametinei (prin săgeți sînt reprezentați spinii electronilor π)



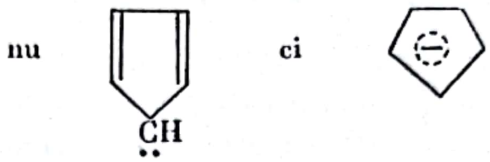
Deoarece doi electroni care au spin identic se resping, sistemul este nestabil. Ambele sisteme de mai sus sînt radicali liberi.

Astfel, sistemul de electroni π al compușilor aromatici nu poate avea decît un număr par de electroni.

Radicalul de mai sus al ciclopentadienei formează cu fierul metalic un compus cu caracter aromatic, diciclopentadienil-fierul (ferocenul), în care însă toți electronii π sînt cuplați (v. p. 52).

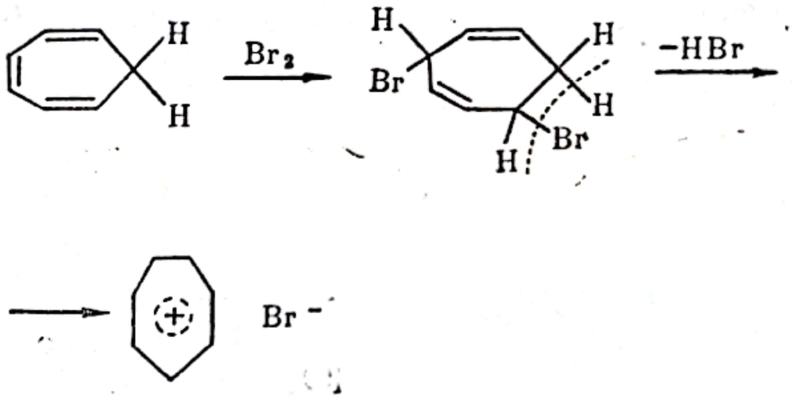
Scanned with OKEN Scanner

La adiția unui electron la radicalul ciclopentadienei se formează anionul ciclopentadienil, care are caracter aromatic. Al șaselea electron π nu este localizat la un anumit atom de carbon, ci aparține în egală măsură tuturor celor cinci atomi de carbon ai inelului



Echivalența tuturor grupelor CH ale anionului ciclopentadienil rezultă din cercetările lui D. N. Kursanov și colaboratori [4a] și din cercetările cu raze X a compușilor $(C_5H_5)_2Mg$ [4b] și $(C_5H_5)_2Mn$ [4c].

Caracter aromatic are și cationul de tropiliu, obținut în anul 1954 [4d]



cation de tropiliu

Este interesant de menționat că E. Hückel, utilizînd metoda orbitalilor moleculari, a prevăzut aromaticitatea anionului de ciclopentadienil și a cationului de tropiliu încă în anul 1931 [4e].

Hückel a dedus o regulă generală, conform căreia *poliolefinele monociclice conjugate cu simetria unui poligon regulat au un înveliș electronic închis și prin urmare o stabilitate aromatică, atunci cînd numărul de electroni π este egal cu 4 n+2 (unde n este un număr întreg)*.

Conform regulii lui Hückel ciclobutadiena nu trebuie să aibă caracter aromatic, cu toate că ea conține un sistem închis de electroni π cuplați și că toți cei 4 atomi de carbon sînt coplanari

În legătură cu aceasta, sinteza ciclobutadienei ar prezenta un mare interes principial. Dar toate încercările în acest sens, începînd cu Willstaetter au rămas fără rezultat.

Abia de curînd, Nenițescu și colaboratorii, care au întreprins cercetări ample în această direcție [4f] — [4m], au reușit să sintetizeze ciclobutadiena izolînd-o sub forma dimerilor ei.

SUBSTITUȚIA NUCLEULUI BENZENIC

Reacțiile de substituție ale nucleului benzenic sînt din punct de vedere practic cele mai importante și cele mai studiate, în comparație cu reacțiile de substituție ale altor hidrocarburi aromatice. Regulile generale găsite în cazul benzenului au fost de multe ori extinse cu succes și asupra altor domenii ale chimiei organice.

În reacțiile de substituție a atomilor de hidrogen din nucleul derivaților benzenului noul substituent intră cu preponderență în poziții absolut fixe față de substituenții existenți. Acest fenomen se numește orientare. Locul în care intră noul substituent este determinat de natura substituentului existent (dacă există mai mulți substituenți, locul substituentul nou este determinat de natura și așezarea reciprocă a substituenților existenți), de natura noului substituent, de natura agentului activ și de condițiile de efectuare a reacției (temperatură, catalizatori, dizolvanți etc.).

Pentru cele mai importante reacții de substituție a nucleului aromatic halogenarea, nitrarea, sulfonarea, condensarea cu compuși oxigenați (aldehide, cetone, alcooli), există două tipuri fundamentale de orientare a noului substituent în raport cu substituenții existenți : orientare *orto-para* și orientare *meta*. În legătură cu aceasta se disting substituenți de ordinul I, care orientează noul substituent în special în pozițiile *orto* și *para* și substituenți de ordinul II, care orientează noul substituent în special în poziția *meta*. În general, substituenții de ordinul I activează nucleul benzenic în raport cu reacțiile de substituție, iar substituenții de ordinul II îl dezactivează.

Din substituenții de ordinul I fac parte

$$OH,\ OR,\ OCOR,\ SH,\ SR,\ NH_2,\ NHR,\ NR_2$$
$$NHCOR,\ -N=N-,\ CH_3,\ CH_2R,\ CHR_2,\ CR_3$$
$$CH_2Cl,\ CH_2OH,\ CH_2ONO_2,\ CH_2NH_2,\ CH_2CN$$
$$CH_2COOH,\ CH_2CH_2COOH,\ CH=CH-COOH$$
$$CH=CH-NO_2,\ CH_2\overset{+}{A}sR_3,\ C_6H_5,\ F,\ Cl,\ Br,\ I^*)$$

Din substituenții de ordinul II fac parte :

$$SO_3H,\ NO_2,\ COOH,\ COOR,\ CONH_2,\ COCl$$
$$COR,\ COCOOH,\ C(OH)Ar_2,\ CN,\ CCl_3$$
$$CF_3,\ \overset{+}{N}H_3,\ \overset{+}{N}H_2R,\ \overset{+}{N}HR_2,\ \overset{+}{N}R_3$$
$$\overset{+}{P}R_3,\ \overset{+}{A}sR_3,\ \overset{+}{S}bR_3,\ \overset{+}{S}R_2,\ \overset{+}{I}Ar,\ CH_2\overset{+}{N}R_3$$
$$POR_2,\ B(OH)_2,\ CHO$$

*) Spre deosebire de alți substituenți de ordinul I, halogenii dezactivează nucleul benzenic în reacțiile de substituție.

Scanned with OKEN Scanner

Evident că există și grupe de atomi cu caracter intermediar, care determină o orientare mixtă. Din acestea fac parte:

$$NO,\ COCH_3,\ CH_2F,\ CHCl_2,\ CH_2NO_2$$

$$CH_2CH_2NO_2,\ C(CH_2)_2NO_2,\ CH_2CH_2\overset{+}{N}R_3$$

$$CH_2\overset{+}{P}R_3,\ CH_2SR_2 \text{ etc.}$$

Caracterul orientării grupelor de mai sus se păstrează la trecerea de la nucleul benzenic la cel naftalinic, antracenic etc., dar la aceste hidrocarburi regulile de substituție se complică prin posibilitatea decurgerii reacțiilor în nuclee diferite și prin neechivalența atomilor de carbon în hidrocarburile nesubstituite.

Fenomenul de orientare a fost studiat mult timp numai din punct de vedere calitativ.

O nouă etapă în studiul acestui fenomen a început cu lucrările lui Hollemann [5] care a menționat rolul factorului cinetic. El a arătat că locul ocupat de noul substituent este determinat de vitezele relative ale celor trei reacții de substituție concurente (în pozițiile *o*, *m*, *p*) care decurg simultan. Substituția în pozițiile *o* și *p* se produce întotdeauna mai repede decît substituția în poziția *meta*. De aceea, în cazul unei orientări neconcordante a doi substituenți, locul în care intră substituentul al treilea este determinat de obicei de substituentul de ordinul I. Dacă ambii substituenți fac parte din același tip, orientarea substituției este determinată de acela, a cărui influență este mai mare (regula lui F. F. Beilstein.).

Hollemann a stabilit serii pentru puterea de orientare relativă a substituenților de ordinul I și II, pe baza studiului reacțiilor de substituție la derivații *para*-disubstituiți ai benzenului. Astfel, *p*-clortoluenul se nitrează în special în poziția *orto* față de atomul de clor. De aici se trage concluzia că clorul este un orientant de ordinul I mai puternic decît grupa metil.

Pe baza materialului experimental de acest gen s-au dedus următoarele serii în ceea ce privește puterea de orientare (Hollemann):

Pentru substituenții de ordinul I

$$OH > NH_2 > \text{halogeni} > CH_3$$

Pentru substituenții de ordinul II

$$COOH > SO_3H > NO_2$$

Cercetările cinetice ulterioare au confirmat în linii generale regulile lui Hollemann. Odată cu creșterea preciziei metodelor de analiză a amestecurilor de izomeri s-a stabilit că sînt destul de rare cazurile în care orientarea se produce în proporție de 100% în *orto-para* sau în *meta*. De obicei se formează amestecul tuturor celor trei izomeri, în care predomină fie izomerii *orto-para* (în cazul substituenților de ordinul I), fie izomerii *meta* (în cazul substituenților de ordinul II).

Astfel, s-a constatat că regulile de orientare găsite empiric nu sînt decît aproximații.

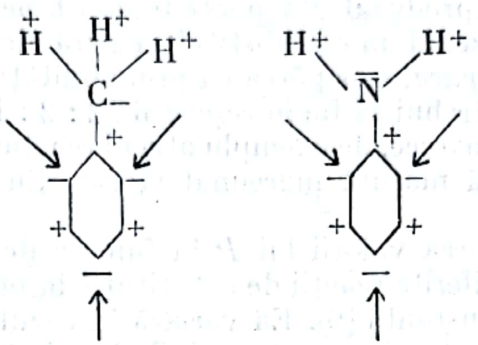
Scanned with OKEN Scanner

TEORIA SUBSTITUȚIEI NUCLEULUI BENZENIC

La începutul secolului nostru s-au făcut o serie de încercări pentru a explica orientarea în nucleul benzenic, pornindu-se de la concepția polarității alternante (Frey, Vorländer, Berkenheim și alții).

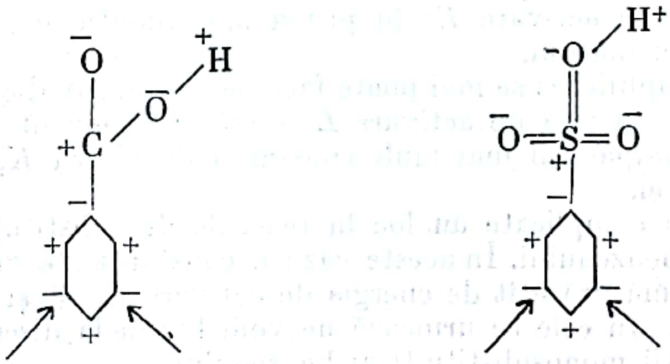
Conform acestor concepții, în derivatul benzenului atomii de carbon ai nucleului sînt încărcați alternativ pozitiv și negativ. Această polaritate alternantă este provocată de acțiunea substituenților.

Dacă nucleul benzenic conține substituenți de ordinul I, de exemplu CH_3 sau NH_2



atomii de carbon din *orto* și *para* sînt încărcați negativ. Tocmai în aceste locuri trebuie să se producă de preferință substituția electrofilă — substituția hidrogenului prin grupe NO_2, Cl + $^+SO_3H$ etc.

Dacă însă nucleul benzenic conține substituenți de ordinul II, sarcinile negative se găsesc la atomii de carbon din poziția *meta*



Evident că în aceste cazuri substituția electrofilă trebuie să se producă ușor în poziția *meta*.

Astfel, cu ajutorul concepțiilor asupra polarității alternante se poate explica de ce substituenții de ordinul I orientează în poziția *orto-para*, iar substituenții de ordinul II în poziția *meta*. Deficiența acestor concepții constă însă în aceea că ele nu pot explica de ce substituenții de ordinul I ușurează reacțiile de substituție electrofilă, iar substituenții de ordinul II le îngreunează.

În marea majoritate a cazurilor, reacțiile de substituție a nucleului benzenic sînt practic ireversibile. Un exemplu de reacție reversibilă este sulfonarea: sub acțiunea agentului de sulfonare se poate produce transformarea unor izomeri ai acizilor sulfonici în alții. În majoritatea cazurilor în alte reacții de substituție nu se observă însă transformarea izomerilor *o*, *m*, *p*, unii în alții. Din această cauză randamentele relative în izomeri *o*, *m*, *p* nu sînt

determinate de variația energiei libere în substituția *o*, *m*, *p* (de factorul termodinamic), ci de vitezele relative ale reacțiilor de substituție în *o*, *p* și *m* (de factorul cinetic).

După cum s-a menționat mai sus (v. p. 103) ecuația fundamentală aproximativă a vitezei reacțiilor chimice are forma

$$K = PZe^{-E/RT}$$

În cazul general, produsul *PZ* poate fi diferit pentru substituțiile *o*, *m* și *p*. Deoarece în benzenul monosubstituit există două poziții *orto*, două poziții *meta* și o poziție *para*, s-ar părea că probabilitățile producerii reacțiilor în pozițiile *o*, *m* și *p* ar trebui să fie în raport de 2 : 2 : 1. În realitate, relațiile nu sînt atît de simple deoarece, de exemplu atacul reactantului asupra pozițiilor *orto* este într-o anumită măsură îngreunat steric, din cauza substituentului existent.

În general aprecierea valorii lui *P* în funcție de structura moleculelor este astăzi dificilă. În diferite reacții de substituție în pozițiile *m* și *p*, valoarea lui *P* este în general constantă [6]. Ea variază în cazul substituției în poziția *orto*. Dar și aici aceste variații nu sînt mari (de la 1 la 0,1). De aceea, la discutarea factorilor care influențează viteza de substituție a nucleului benzenic se poate considera că produsul *PZ* este constant, sau că cel puțin el se schimbă în limitele unui singur ordin de mărime.

Deoarece *R* și *T* sînt constante, rezultă că influența substituenților asupra vitezei de substituție a nucleului benzenic se manifestă în special prin variația energiei de activare *E*; în prima aproximație ne putem limita la cercetarea acestei mărimi.

Această simplificare se mai poate face pentru motivul că, spre deosebire de factorul *PZ*, energia de activare *E* intră la exponent și evident că ea influențează incomparabil mai mult constanta de viteză *K*, determinînd în esență valoarea ei.

Relații mai complicate au loc în reacțiile de substituție a derivaților disubstituiți ai benzenului. În aceste cazuri, constanta de viteză este determinată în egală măsură atît de energia de activare *E*, cît și de factorul preexponențial *PZ*. În cele ce urmează ne vom limita la discutarea orientării numai în derivații monosubstituiți ai benzenului.

Cu excepția unor cazuri speciale în reacția de substituție a derivaților monosubstituiți ai benzenului are importanță hotărîtoare energia de activare. Este suficientă o variație mică a lui *E*, pentru ca constanta de viteză *K* să se schimbe apreciabil. De exemplu, scăderea energiei de activare cu 2 kcal/mol produce o creștere a vitezei reacției chimice la temperatura camerei de 30 de ori.

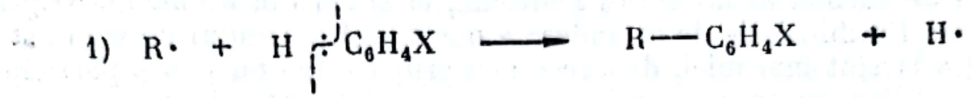
Prin urmare, problema raportului izomerilor *o*, *m* și *p* în reacțiile de substituție a nucleului benzenic se reduce la diferențe mici în energia de activare a trei reacții concurente substituția în pozițiile *o*, *m* și *p*.

În prezent însă, eroarea în calculul energiilor de activare întrece cu mult aceste deosebiri între valorile lui *E* care determină caracterul orientării. Din această cauză singura metodă pentru evaluarea comparativă a energiilor de activare în substituția *o*, *m*, *p* este compararea pur calitativă a structurii complecșilor activați corespunzători (v. p. 391, 399, 400, 401).

Scanned with OKEN Scanner

În funcție de caracterul ruperii legăturilor covalente la substituția nucleului benzenic, sînt posibile trei tipuri de reacții, care pot fi reprezentate prin următoarele scheme generale :

SUBSTITUȚIE RADICALICĂ



SUBSTITUȚIE ELECTROFILĂ

SUBSTITUȚIE NUCLEOFILĂ

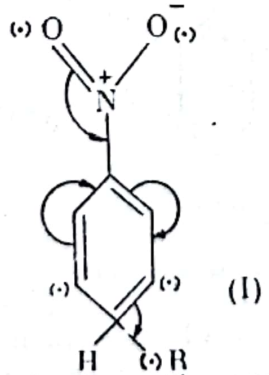
SUBSTITUȚIA RADICALICĂ A NUCLEULUI BENZENIC*)

În substituția radicalică nucleul benzenic este atacat de un radical neutru, care există fie ca o particulă cinetică independentă, sau care apare numai în starea de tranziție, în momentul reacției. Evident că locul în care intră radicalul ce atacă molecula unui derivat monosubstituit al benzenului nu trebuie să depindă de polaritatea alternantă, indusă de substituenții existenți La prima vedere este însă greu de înțeles, de ce radicalii substituie mai cu seamă atomii de hidrogen din pozițiile *orto* și *para* față de substituentul existent, indiferent dacă acesta este de ordinul I sau II.

Pentru a lămuri acest lucru trebuie să comparăm stările de tranziție ce apar la atacul radicalului asupra pozițiilor *orto* și *para*, pe de-o parte și a poziției *meta*, pe de altă parte.

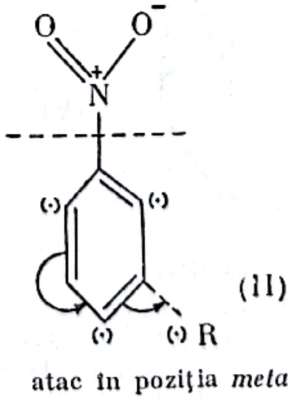
Să cercetăm mai întîi substituția într-o moleculă ce conține un substituent de ordinul II, de exemplu o grupă nitro.

La atacul poziției *para* apare starea de tranziție (I)**), iar la atacul poziției *meta* apare starea de tranziție (II)



(I)

atac în poziția *para*



(II)

atac în poziția *meta*

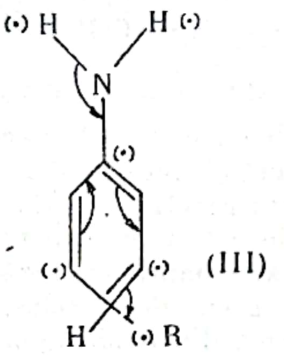
*) v. Referat : G. H., Williams, *Homolytic Aromatic Substitution*, Pergamon Press, 1960.

**) Săgețile reprezintă deplasarea unui electron.

Reacția va decurge preferențial prin acea stare de tranziție, a cărei energie este mai mică. Particularitățile structurale ale stării de tranziție I care apare la atacul radicalului asupra poziției *para* (sau *orto*) sînt de așa natură, încît la extinderea norului electronului impar participă nu numai cei trei atomi de carbon ai nucleului benzenic, ci și cei doi atomi de oxigen ai grupei nitro. Posibilitățile de extindere a norului electronului impar în staare de tranziție II sînt mai mici, deoarece aici grupa nitro nu poate participa la acest proces. Prin urmare, energia stării de tranziție II este mai mare decît energia stării de tranziție I și substituția radicalică trebuie să se producă de preferință în poziția *para* (sau *orto*).

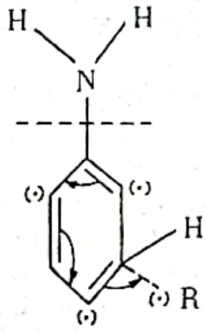
Relații analoge se creează în reacțiile de substituție radicalică, în cazurile cînd derivații benzenului conțin substituenți de ordinul I, de exemplu NH_2 sau CH_3.

În acest caz stările de tranziție respective pot fi reprezentate în modul următor



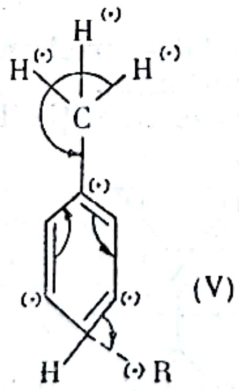
(III)

substituție *para*



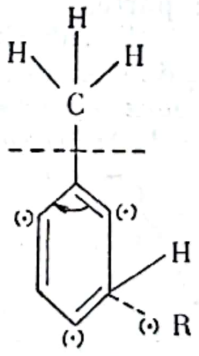
(IV)

substituție *meta*



(V)

substituție *para*



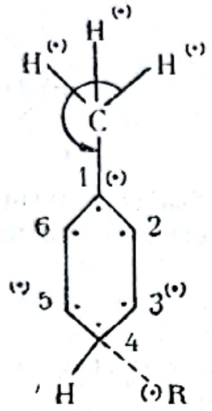
(VI)

substituție *meta*

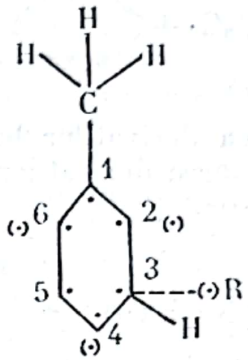
Deoarece în stările de tranziție IV și VI substituenții NH_2 și CH_3 nu participă la extinderea norului electronului impar, energia stărilor de tranziție IV și VI este mai mare decît energia stărilor de tranziție III și V. Acesta este motivul pentru care reacțiile radicalice se produc în special în pozițiile *orto* și *para*.

Așa după cum s-a arătat la p. 74 pentru reacțiile heterolitice, se poate arăta și pentru reacțiile homolitice că la reprezentarea nucleului benzenic sub forma unui sistem care conține legături duble și simple alternante se obțin același rezultate ca la reprezentarea lui printr-un hexagon cu șase electroni π .

Astfel, la atacul radicalic al poziției *para* din molecula toluanului



(A)



(B)

în starea de tranziție A începe să se formeze o legătură între electronul impar al radicalului și electronul π al atomului de carbon 4. Deoarece electronul π al atomului de carbon 4 participă la formarea legăturii cu radicalul, interacțiunea lui cu electronii π ai atomilor C_3 și C_5 devine mai slabă și ca urmare, acești atomi capătă un anumit caracter nesaturat (o nuanță de caracter radicalic). Dar datorită slăbirii interacțiunii între electronii π ai atomului C_4 și electronii π ai atomilor C_3 și C_5 se intensifică interacțiunea între electronii π ai atomilor C_3 și C_2 cît și între electronii π ai atomilor C_5 și C_6. Aceasta duce la slăbirea interacțiunii electronilor π ai atomilor C_2 și C_6 cu electronul π al atomului C_1. Din această cauză apare un anumit caracter radicalic și la atomul C_1. În afara celor trei atomi de carbon ai nucleului benzenic, la extinderea norului electronului impar participă și atomii de hidrogen ai grupei metil (v. p. 136).

În cazul atacului radicalic al poziției *meta* din molecula toluenului apare starea de tranziție B în care posibilitățile de extindere a norului electronului impar sînt mai mici (atomii de hidrogen ai grupei metil nu participă la acest proces).

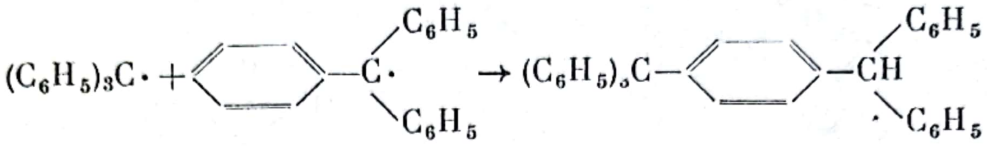
Prin urmare, această stare de tranziție are o energie mai mare și din această cauză substituția radicalică trebuie să se producă de preferință în pozițiile *orto* și *para* (în ultimul caz starea de tranziție este perfect analogă stării de tranziție A).

Trebuie menționat că din concepțiile de mai sus asupra mecanismului substituției radicalice rezultă nemijlocit concluzia că substituția radicalică la benzenul nesubstituit trebuie să se producă mai greu decît la benzenii substituiți (C_6H_5X), independent de natura substituentului.

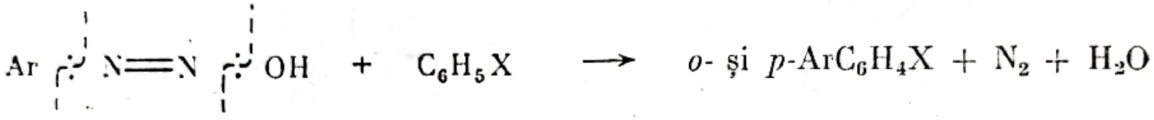
Substituția radicalică (în pozițiile *o* și *p*) trebuie să se producă mai ușor la benzenii substituiți, deoarece în starea de tranziție, atît substituenții de ordinul I, cît și substituenții de ordinul II participă la extinderea norului electronului impar. Din această cauză, asemenea reacții trebuie să se producă cu energie de activare mai mică, în comparație cu reacțiile radicalice la benzenul nesubstituit.

Exemple de reacții de substituție care decurg după mecanismul radicalic. Din acest tip fac parte atît reacții cunoscute de mult, cît și reacții descoperite în ultimii ani.

La condensarea autocatalitică a radicalilor liberi triarilmetil (sub influența acidului clorhidric) după Cicibabin se formează *p*-benzhidriltetrafenilmetan, adică se produce o substituție radicalică în poziția *para* [7]

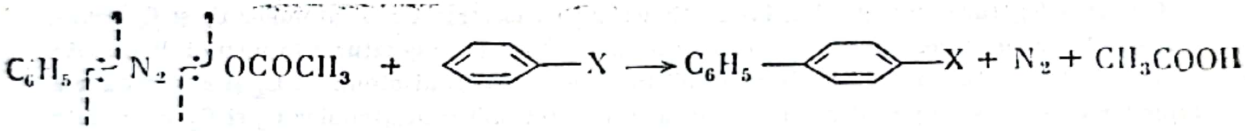


Arilarea derivaților benzenului cu arildiazohidrați (reacția Gomberg) duce la formarea derivaților *o*- și *p*-substituiți, indiferent de natura substituentului existent [8]



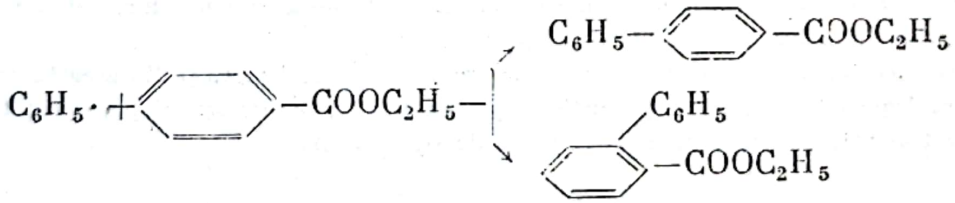
(X = Br,CN,NO_2 etc.)

La descompunerea fenildiazoacetatului în prezența benzenilor substituiți se formează în toate cazurile derivați *p*-substituiți ai bifenilului [9]



(X = CH_3,Cl,CH_3O,NO_2)

Radicalii fenil, care se formează la tratarea iodbenzenului cu praf de cupru în mediu de benzoat de etil, reacționează cu acesta din urmă, dînd esterii acizilor difenil-2- și difenil-4-carboxilici [10]



La descompunerea peroxidului de benzoil în prezența derivaților substituiți ai benzenului s-a constatat formarea derivaților *o*- și *p*-substituiți ai bifenilului.

Pentru reacțiile de acest tip s-a propus următorul mecanism [11]

$$(C_6H_5COO)_2 \rightarrow 2C_6H_5COO\cdot$$

$$C_6H_5COO\cdot + C_6H_5Cl \rightarrow C_6H_5COOH + \cdot C_6H_4Cl$$

$$ClC_6H_4\cdot + (C_6H_5COO)_2 \rightarrow Cl-C_6H_4-C_6H_5 + CO_2 + C_6H_5COO\cdot$$

Raportul între izomerii ce se formează în reacțiile de substituție radicalică. În exemplele citate mai sus s-a constatat exclusiv formarea produșilor de substituție *orto* și *para*.

Cu ajutorul concepțiilor teoretice expuse mai sus asupra substituției radicalice se poate explica formarea preferențială a izomerilor *orto* și *para*, dar nu este clară formarea lor exclusivă.

Deoarece randamentul în izomerii *o*- și *p*- nu este cantitativ, iar izomerii *m* sînt de obicei mai solubili, este posibil ca ei să poată fi izolați în reacțiile descrise, cu toate că se formează.

Această presupunere a fost confirmată în ultimul timp, în special prin folosirea metodelor de analiză spectroscopică a amestecurilor de izomeri.

S-a constatat că substituția radicalică se produce în toate pozițiile, *o*-, *m*- și *p*-, dar preferențial, în pozițiile *o*- și *p*-.

Aceasta s-a demonstrat pentru reacțiile radicalului fenil cu nitrobenzenul, clorbenzenul, brombenzenul, benzoatul de etil, toluenul și alți compuși.

Este interesant de menționat că substituția radicalică se produce în măsură mai mare în poziția *orto* decît în poziția *para*.

În tabela 8.1 se dau cantitățile de izomeri *o*, *m*, *p* ce se formează la fenilarea (cu peroxid de benzoil sau cu fenildiazohidrat) a diferiților derivați ai benzenului. Datele au fost obținute cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu, sau ultraviolet [12].

Tabela 8.1

Cantitățile de izomeri obținute la fenilarea derivaților benzenului

Substanță supusă fenilării	Izomerii formați		
	orto	*meta*	*para*
Toluen	71	17	12
Fluorbenzen	53	30	17
Clorbenzen	62	24	14
Brombenzen	50	33	17
Iodbenzen	51	32	17
Difenil	50	22	28.
Nitrobenzen	58	10	32
Piridină	58	27	15.

În conformitate cu concepțiile teoretice (v. p. 391-393), substituția radicalică a nucleului benzenic este ușurată atît de substituenții de ordinul I, cît și de substituenții de ordinul II.

Aceasta este ușor de văzut, de ex. din datele tabela 8.2, unde se dau factorii de viteză parțială*) ai unei serii de compuși aromatici, la fenilarea acestora cu peroxid de benzoil sau fenildiazohidrat [12].

*) Factorul de viteză parțială (*F*), propus de Ingold, reprezintă caracteristica cantitativă a influenței substituentului X din C_6H_5X asupra vitezei de substituție, în comparație cu viteza substituției analoge în benzen. În cazul general, *F* se determină în modul următor. Amestecul de C_6H_5X și C_6H_6 se supune unei substituții concurente, sub influența unui reactant oarecare. Acest reactant se ia în cantitate insuficientă. Cantitățile relative de produși substituiți formați, YC_6H_4X și C_6H_5Y sînt o măsură a vitezelor relative de substituție a C_6H_5X și C_6H_6. La compararea cifrelor obținute cu conținutul procentual al izomerilor *o*, *m*, *p*-YC_6H_4X se obține o expresie cantitativă pentru reactivitatea pozițiilor *o*, *m* și *p* (*Fo*, *Fm*, *Fp*) în C_6H_5X, în raport cu pozițiile din benzenul nesubstituit. Aceștia sînt factorii de viteză parțială.

Tabela 8.2

Factorii de viteză parțială a derivaților benzenului în reacția de fenilare

Substanță supusă fenilării	F_o	F_m	F_p
Benzen	1,0	1,0	1,0
Toluen	4,1	1,0	1,4
Fluorbenzen	2,2	1,25	1,35
Clorbenzen	2,7	1,03	1,2
Brombenzen	2,6	1,75	1,8
Iodbenzen	2,8	1,7	1,8
Nitrobenzen	7,0	1,2	7,9
Piridină	1,91	0,86	1,01

Substituția radicalică se produce deosebit de ușor atunci cînd există o grupă nitro ($F_o = 7,0$; $F_m = 1,2$; $F_p = 7,9$). Astfel, nitrobenzenul și *m*-dintrobenzenul se metilează cu tetraacetat de plumb, dînd un amestec de nitrotolueni și nitroxileni (v. p. 321). Benzenul, clorbenzenul, toluenul și naftalina nu se metilează în aceste condiții; ei nu dau decît produșii normali de oxidare.

Se cunoaște un exemplu de dezactivare a substituției radicalice a C_6H_5X de către substituentul X [13]. Este vorba de fenilarea *terț.*-butilbenzenului cu peroxid de benzoil. În acest caz $\frac{K_1}{K_0} = 0,87$ (K_1 și K_0 sînt constantele vitezelor de fenilare a *terț.*-butilbenzenului, respectiv a benzenului). Motivul dezactivării constă în împiedicările sterice, create de grupa *terț.*-butil cu volum mare, care împiedică substituția în pozițiile *orto*, deci în pozițiile în care se produce preferențial substituția radicalică (v. tabela 8.1).

La fenilarea *terț.*-butilbenzenului se formează următoarele cantități de *terț.*-butildifenil izomeri:

orto	= 24%;	*meta*	= 50%;	*para*	= 26%;
(F_o	= 0,63);	(F_m	= 1,28);	(F_p	= 1,41).

Trebuie menționat că deoarece locul de intrare a reactantului radicalic nu depinde de repartiția densității electronice în molecula benzenului, împiedicările sterice capătă în substituția radicalică o importanță mai mare decît în substituția electrofilă și nucleofilă.

Nitrobenzenul se hidroxilează ușor sub acțiunea ionului Fe^{2+} și a apei oxigenate [14]

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow{\cdot OH} HO-C_6H_4-NO_2$$

În acest caz se formează toți trei izomerii nitrofenolului, dar în special izomerii *orto* și *para*.

În sfîrșit, mercurarea derivaților substituiți ai benzenului cu acetat mercuric [15]

$$Hg(CH_3COO)_2 + C_6H_5X \rightarrow CH_3COOHgC_6H_4X + CH_3COOH$$

duce la formarea unui amestec de izomeri, în care predomină de obicei izomerii *orto* și *para*, independent de faptul dacă X este un substituent de ordinul I sau II; și această reacție este, probabil, homolitică (compară însă cu p. 423).

Cercetarea reacțiilor de fenilare a nitrobenzenului (la 125°C) și a piridinei (la 105°C), cu utilizarea diferiților agenți de fenilare a arătat că raportul între izomeri depinde de obicei foarte puțin de natura sursei de radicali fenil. Unele date se prezintă în tabela 8.3.

Valoarea constantă a raportului între izomeri este ușor de înțeles, deoarece la descompunerea inițială a moleculelor agenților de fenilare se formează

Tabela 8.3

Procentul de izomeri obținuți la fenilarea nitrobenzenului și piridinei cu diferite substanțe

Sursa de radicali	Nitrobenzen			Piridina		
	orto	*meta*	*para*	α	β	γ
$(C_6H_5COO)_2$	56,3	15,7	28,p	54	31	14
$Pb(C_6H_5COO)_4$	55	16	29	52	32,5	5,5
$C_6H_5I(OOCC_6H_5)_2$	57,5	14	28,5	58	28	14
$C_6H_5N(NO)COCH_3$	—	—	—	46	43	11
$C_6H_5N{=}NC(C_6H_5)_3$	—	—	—	53	31	16

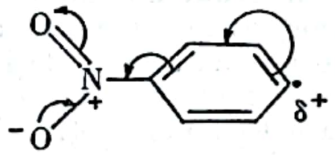
radicali fenil liberi, ca particule cinetice independente. Evident că în condiții identice (dizolvant, temperatură) ele reacționează în același mod.

ROLUL FACTORILOR POLARI

Rezultate foarte interesante s-au obținut la studiul proprietăților de arilare ale radicalilor fenil, substituiți în poziția *para*. În tabela de mai jos se dau rezultatele arilării feniltriclormetanului la 80°C cu radicali fenil, *p*-clorfenil și *p*-nitrofenil.

Radicalul	Procentul de izomeri		
	orto	*meta*	*para*
$C_6H_5\cdot$ [15a]	0	60	40
$C_6H_5\cdot$ [15b]	12	49	39
$p\text{-}ClC_6H_4\cdot$ [15a]	0	83	17
$p\text{-}O_2NC_6H_4\cdot$ [15a]	0	100	0
$p\text{-}O_2NC_6H_4\cdot$ [15b]	0	73	27

Este ușor de văzut că în cazul radicalului clorfenil și, în special, nitrofenil, procentul de izomer *meta* se mărește în comparație cu fenilul nesubstituit. Cu alte cuvinte, radicalii clorfenil și nitrofenil manifestă anumite proprietăți electrofile, ceea ce arată că ei sînt întrucîtva polarizați, de exemplu:



Rolul factorilor polari în reacțiile de substituție radicalică se vede bine și din rezultatele arilării nitrobenzenului și halogeno-benzenilor la 80°C [15c]:

Substanță supusă arilării	Radical	% izomer		
		orto	*meta*	*para*
$C_6H_5NO_2$	$C_6H_5\cdot$	62,5	9,8	27,7
$C_6H_5NO_2$	$p\text{-}ClC_6H_4\cdot$	59,0	13,8	27,2
$C_6H_5NO_2$	$p\text{-}BrC_6H_4\cdot$	57,7	13,2	29,1
C_6H_5Cl	$C_6H_5\cdot$	50,1	31,6	18,3
C_6H_5Cl	$p\text{-}O_2NC_6H_4\cdot$	59,6	24,2	16,2
C_6H_5Br	$C_6H_5\cdot$	49,3	33,3	17,4
	$p\text{-}O_2NC_6H_4\cdot$	60,5	25,1	14,4

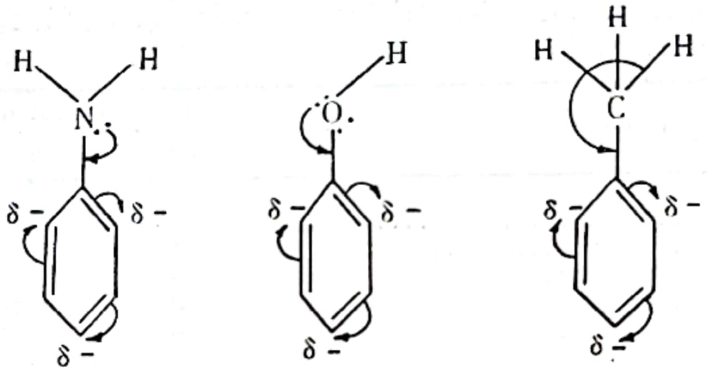
Scanned with OKEN Scanner

După cum se vede din tabelă, la trecerea de la radicalul fenil la radicalii clorfenil și nitrofenil, raportul între izomerii obținuți la arilare se schimbă, apropiindu-se de raportul caracteristic pentru reacțiile de substituție electrofilă.

SUBSTITUȚIA ELECTROFILĂ A NUCLEULUI BENZENIC

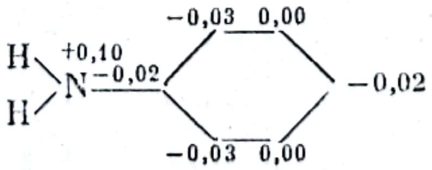
Repartiția densității electronice în moleculele benzenilor substituiți. Spre deosebire de benzenul nesubstituit (v. p. 377), în benzenii substituiți densitatea electronică este repartizată neuniform în ciclu. Distrugerea simetriei norului electronic al nucleului benzenic la introducerea unui substituent se poate produce pe două căi diametral opuse.

Dacă substituentul este o grupă amino, hidroxil, metil, sau alta asemănătoare, care pe baza datelor experimentale face parte din substituenții de ordinul I, densitatea electronică crește în întreg nucleul benzenic, dar mai cu seamă în pozițiile *orto* și *para*

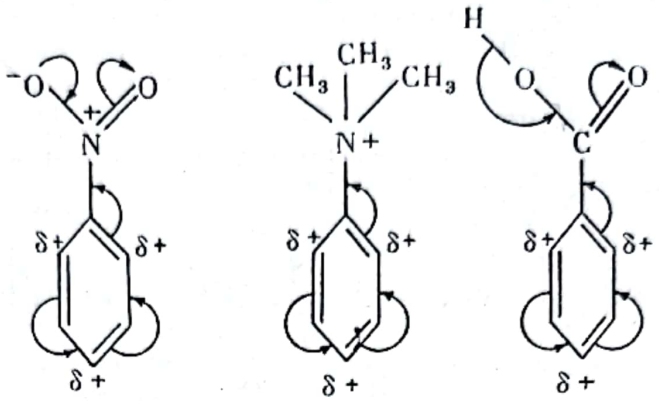


Evident că deplasarea electronilor de la substituent spre nucleul benzenic trebuie să se manifeste într-o anumită măsură atît asupra naturii nucleului benzenic, cît și asupra naturii substituentului. În legătură cu aceasta, se poate înțelege de ce hidrogenul din molecula fenolului este mai mobil decît în moleculele alcoolilor, unde nu există deplasare de electroni de la oxigen spre radicalul hidrocarbonat. În același mod, perechea de electroni neparticipanți ai azotului din molecula anilinei, fiind întrucîtva deplasată spre nucleul benzenic, poate lega mai puțin eficace protonul unui acid și de aceea proprietățile bazice ale anilinei sînt mai puțin pronunțate decît proprietățile bazice ale aminelor alifatice.

Repartiția densității electronice în derivații substituiți ai benzenului, menționată mai sus, se confirmă prin măsurarea ei directă cu ajutorul metodei rezonanței magnetice. Repartiția sarcinilor efective se poate calcula și cu ajutorul metodei orbitalilor moleculari. Acest calcul dă, de exemplu pentru anilină, următoarele date



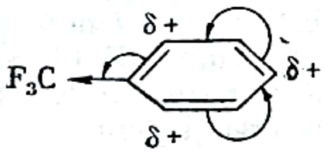
Dacă de nucleul benzenic sînt legați substituenți de ordinul II (NO_2, $\overset{+}{N}(CH_3)_3$, COOH etc.), se observă o scădere a densității electronice în întreg nucleul benzenic, dar în special în pozițiile *o* și *p*.



Existența sarcinilor pozitive parțiale la atomii de carbon din pozițiile *o* și *p* ale nucleului benzenic se manifestă și asupra valorii momentului electric. Astfel, momentul electric al nitrobenzenului este 3,95 D, în timp ce în nitrometan el este numai de 3,40 D.

După cum se vede din formulele de mai sus, inducerea unor sarcini pozitive în pozițiile *o* și *p* se produce numai atunci cînd nucleul benzenic este legat de un atom care poartă o sarcină pozitivă parțială sau totală.

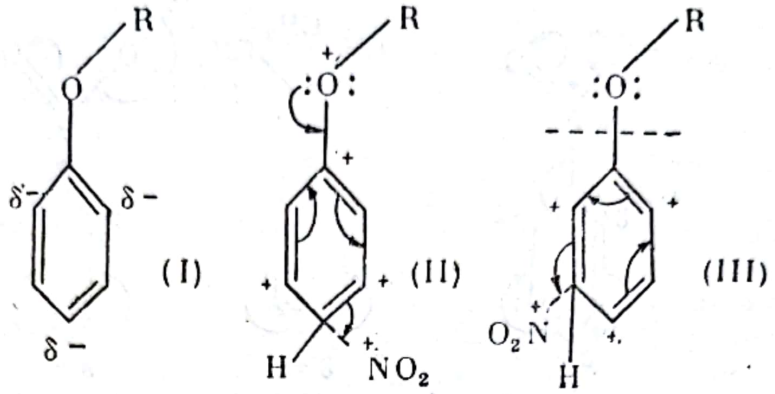
Un caz mai complicat este feniltrifluormetanul și feniltriclormetanul. Efectul inductiv puternic atrăgător de electroni al grupelor CF_3 și CCl_3 nu se datorește existenței unui centru ionic, ci acumulării unor atomi puternic electronegativi la unul și același atom de carbon, care imită în acest caz un centru ionic



Repartiția densității electronice în momentul reacției de substituție electrofilă. Să cercetăm mai întîi reacția de substituție electrofilă în cazul derivaților benzenului, care conțin un substituent de ordinul I. Ca exemplu poate servi nitrarea unui eter fenolic.

Repartiția densității electronice în molecula eterului fenolic ce nu reacționează (I) este de așa natură, încît pozițiile *o* și *p* poartă sarcini negative (efective). De aceea, apropierea reactantului electrofil (de exemplu a cationului de nitroniu) de atomii de carbon din *o* și *p* va fi energetic mai avantajoasă decît apropierea de atomii de carbon din pozițiile *m*. Prin urmare factorii statici (repartiția sarcinilor în moleculă ce nu reacționează) favorizează substituția *orto-para*. Pe lîngă aceasta, la atacul reactantului electrofil asupra atomilor de carbon din *o*, *p* apare o astfel de stare de tranziție (II), în care la extinderea sarcinii pozitive participă nu numai atomii de carbon ai nucleului benzenic, ci și substituentul OR. La atacul asupra atomilor de carbon din *m* apare însă o stare de tranziție (III), în care din cauza particularităților structurale, participarea substituentului la extinderea sarcinii

pozitive este imposibilă. Prin urmare, din cauza localizării mai reduse a sarcinii pozitive în starea de tranziție (II), aceasta va necesita o energie de activare mai mică decît starea de tranziție (III).



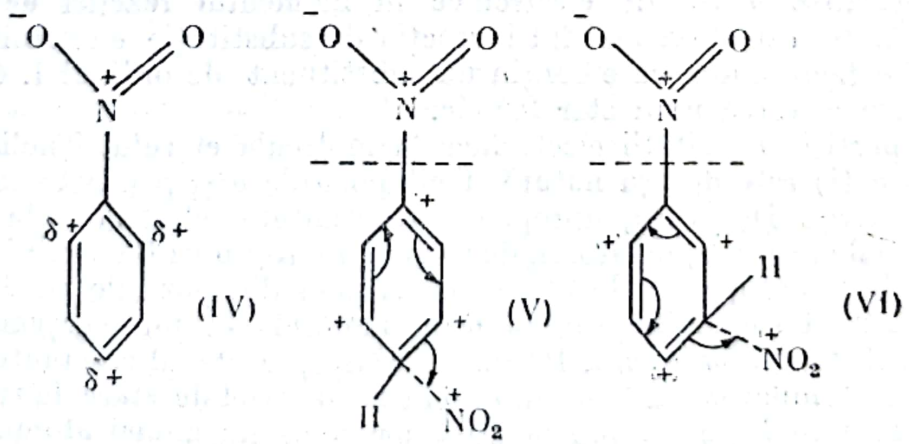
(I) (II) (III)

moleculă nesupusă reacției — substituție *para* — substituție *meta*

În exemplul cercetat, orientarea preferențială în *o*, *p* este o consecință a acțiunii coordonate a factorilor statici (apropierea favorabilă energetic a cationului de nitroniu de atomii de carbon din *o*, *p*), și a factorilor dinamici (energia mai mică a stării de tranziție la substituția *orto-para*).

Deoarece substituenții de ordinul I măresc densitatea electronică a întregului nucleu benzenic de care sînt legați (și în special a pozițiilor *o* și *p*) este natural ca reacțiile de substituție electrofilă să se producă mai ușor la aniline, fenoli, alchilbenzeni etc., decît la benzenul nesubstituit.

Dacă la reacția de substituție electrofilă participă un nucleu benzenic ce conține un substituent de ordinul II (de exemplu nitrobenzenul) apropierea reactantului electrofil de poziția *meta* este energetic mai avantajoasă decît apropierea de pozițiile *orto* și *para*



(IV) (V) (VI)

moleculă nesupusă reacției — substituție *para* — substituție *meta*

În stările de tranziție, atît la substituția *o*, *p* (V), cît și la substituția *m* (VI) extinderea sarcinii pozitive se produce numai în interiorul nucleelor benzenice, fără participarea substituentului. Din această cauză energiile stărilor de tranziție (V) și (VI) trebuie să fie aproximativ egale*). În aceste condiții, caracterul orientării este determinat în esență de factorul static — apropierea mai ușoară a reactantului electrofil de atomii de carbon din poziția *meta*.

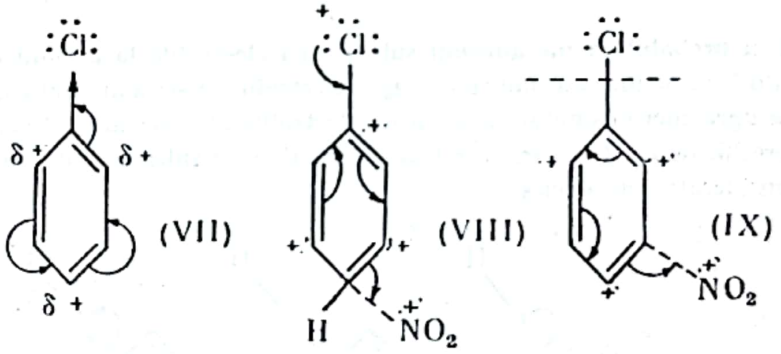
În aceasta rezidă motivul orientării preferențiale în poziția *meta*.

Deoarece substituenții de ordinul II sărăcesc în electroni nucleul benzenic (inclusiv poziția *meta*), este evident că reacțiile de substituție electrofilă la C_6H_5X, unde X este un substituent de ordinul II, decurg mai greu decît la benzenul nesubstituit.

Lucrurile sînt mai complicate în cazul substituției electrofile a halogenobenzenilor, de exemplu a clorbenzenului.

În molecula de clorbenzen nesupusă reacției, atomul de clor este capătul negativ al dipolului, la fel ca în clorura de vinil (v. p. 210). Cu alte cuvinte, el atrage electronii nucleului benzenic și din această cauză, atomii de carbon din pozițiile *o* și *p* capătă sarcini pozitive parțiale (VII). Ca urmare, apropierea reactantului electrofil de atomii de carbon din *o* și *p* este energetic mai puțin avantajoasă decît apropierea lui de atomii de carbon din poziția *meta*.

Cu toate că factorii statici favorizează substituția *meta*, halogenii sînt substituenți care orientează în *orto-para*. Motivul constă în factorii dinamici care joacă de obicei un rol mai important decît factorii statici.



moleculă nesupusă reacției

substituție *para*

substituție *meta*

Într-adevăr, la atacul reactantului asupra pozițiilor *o* și *p* ale clorbenzenului apare starea de tranziție VIII, în care extinderea sarcinii se produce nu numai în interiorul nucleului benzenic, dar și cu participarea substituentului — clorul — ai cărui electroni neparticipanți trebuie să se deplaseze firește spre atomul de carbon vecin, care poartă o sarcină pozitivă parțială. În starea de tranziție IX, care apare la substituția *meta*, atomul de clor nu poate participa la extinderea sarcinii pozitive. Energia stării de tranziție VIII este mai mică decît energia stării de tranziție IX.

*) Energia stării de tranziție la substituția *orto-para* trebuie să fie totuși puțin mai mare, deoarece în aceste cazuri sarcina pozitivă parțială apare la atomul de carbon direct legat de atomul de azot, care poartă de asemenea o sarcină pozitivă.

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare, cu toate că factorii statici (repartiția sarcinilor în molecula ce nu reacționează) îngreunează substituția *o*, *p*, aceasta se produce totuși mai ușor decît substituția *meta* din cauza influenței favorabile a factorilor dinamici: energia de activare a substituției *o*, *p* este mai mică decît energia de activare a substituției *m*.

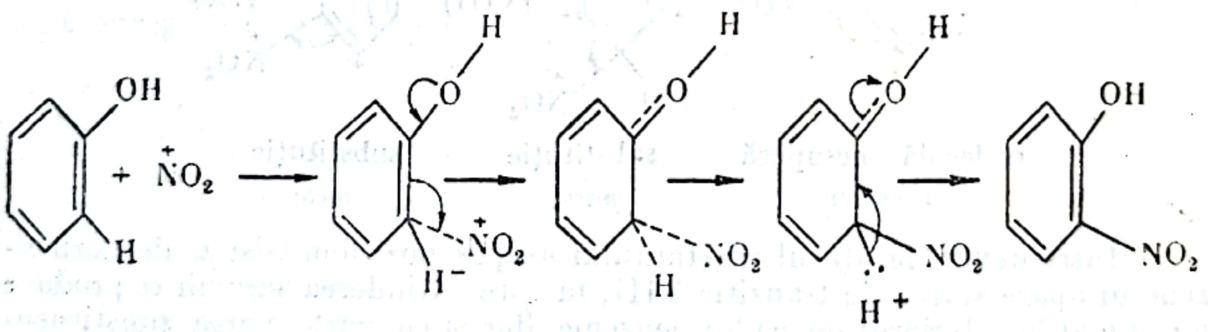
Teoria modernă a orientării (în reacțiile de substituție electrofilă) descrisă mai sus, ne permite să înțelegem de ce substituenții de ordinul I orientează în special în pozițiile *orto-para*, iar substituenții de ordinul II în poziția *meta* și (spre deosebire de concepțiile asupra polarității alternante) de ce în primul caz substituția electrofilă se produce mai ușor, iar în al doilea caz mai greu. Se explică de asemenea comportarea anormală a halogenilor, substituenți care orientează în *orto-para*, dar care îngreunează substituția electrofilă.

Trebuie menționat că numeroasele date experimentale, referitoare la orientarea în reacțiile de substituție electrofilă, concordă satisfăcător cu concepțiile teoretice expuse.

La compararea rezultatelor cercetării mecanismului de substituție la atomul de carbon nesaturat cu mecanismul substituției nucleului aromatic trebuie menționate următoarele:

Deoarece reacțiile de substituție electrofilă la atomul de carbon legat prin dublă legătură C=C decurg cu păstrarea configurației (v. cap. VII), este evident că în starea de tranziție nu se produce o deplasare considerabilă a electronilor π (dubla legătură nu se distruge), deoarece în caz contrar s-ar observa o inversie a configurației. În substituțiile de acest gen joacă evident un rol esențial perechea de electroni σ care leagă atomul ce se substituie cu atomul de carbon nesaturat.

Este puțin probabil ca mecanismul substituției electrofile la atomul de carbon olefinic să fie principial diferit de mecanismul substituției electrofile în seria aromatică. Cu toate acestea, în concepțiile asupra mecanismului substituției electrofile în seria aromatică, universal admise astăzi, rolul perechii de electroni σ, care leagă atomul ce se substituie de nucleul aromatic, nu este luat în considerație, de exemplu



S-ar părea că [16] rolul perechii de electroni σ, care leagă atomul ce se substituie de nucleul aromatic, este mai important decît se consideră astăzi.

Este foarte importantă determinarea cît mai exactă a cantităților relative de izomeri ce se formează în diferite reacții de substituție electrofilă. Cu ajutorul datelor obținute pe aceste căi ne putem forma o imagine asupra puterii relative de orientare a diferitilor substituenți.

În tabela 8.4 se dau cantitățile de izomeri *o*, *m* și *p* ce se formează în unele reacții de nitrare, sulfonare și halogenare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 8.4

Cantitatea de izomeri o, m şi p ce se formează în reacţiile de nitrare, sulfonare şi halogenare

Compusul aromatic ce reacţionează	Substituentul care intră	Compusul format	% o	% p	% m
Toluen	NO_2	$O_2NC_6H_4CH_3$	56,0	40,9	3,1
„	Br	$BrC_6H_4CH_3$	39,7	60,3	0,0
„	SO_3H	$HO_3SC_6H_4CH_3$	31,9	62,0	6,1
Clorbenzen	Cl	$C_6H_4Cl_2$	39,0	55,0	6,0
„	NO_2	$O_2NC_6H_4Cl$	30,1	69,9	0,0
„	Br	BrC_6H_4Cl	11,2	87,2	1,6
„	SO_3H	$HO_3SC_6H_4Cl$	0,0	100,0	0,0
Brombenzen	Cl	ClC_6H_4Br	45,1	52,5	2,4
„	NO_2	$O_2NC_6H_4Br$	37,6	62,4	0,0
„	B	$C_6H_4Br_2$	13,1	85,1	1,8
„	SO_3H	$HO_3SC_6H_4Br$	0,0	100,0	0,0
Fenol	Cl	ClC_6H_4OH	49,8	50,2	0,0
„	NO_2	$O_2NC_6H_4OH$	40,0	60,0	0,0
„	Br	BrC_6H_4OH	9,8	90,2	0,0
Fluorbenzen	NO_2	$O_2NC_6H_4F$	12,0	87,0	1,0
Iodbenzen	NO_2	$O_2NC_6H_4I$	41,0	59,0	0,0
Fluorură de benzil	NO_2	$O_2NC_6H_4CH_2F$	28,0	54,0	18,0
Clorură de benzil	NO_2	$O_2NC_6H_4CH_2Cl$	32,0	54,0	14,0
Cianură de benzil	NO_2	$O_2NC_6H_4CH_2CN$	17,0	69,0	14,0
Esterul etilic al acidului fenilacetic	NO_2	$O_2NC_6H_4CH_2COOC_2H_5$	32,0	58,0	10,0
Clorură de benziliden	NO_2	$O_2NC_6H_4CHCl_2$	23,0	43,0	34,0
Feniltriclormetan	NO_2	$O_2NC_6H_4CCl_3$	6,8	29,0	64,0
Benzaldehidă	NO_2	$O_2NC_6H_4CHO$	~19,0	~9,0	72,0
Acetofenonă	NO_2	$O_2NC_6H_4COCH_3$	30,0	—	68,0
Acid benzoic	NO_2	$O_2NC_6H_4COOH$	18,5	1,3	80,2
Esterul etilic al acidului benzoic	NO_2	$O_2NC_6H_4COOC_2H_5$	28,3	3,3	68,4
Benzamida	NO_2	$O_2NC_6H_4CONH_2$	27,0	~3,0	70,0
Clorură de benzoil	NO_2	$O_2NC_6H_4COCl$	8,0	~2,0	90,0
Benzonitril	NO_2	$O_2NC_6H_4CN$	17,0	~2,0	81,0
Nitrobenzen	NO_2	$C_6H_4(NO_2)_2$	6,4	0,3	93,3

Scanned with OKEN Scanner

Trebuie menționat că din datele acestei tabele nu se poate trage o concluzie definitivă referitoare la natura influenței substituenților asupra pozițiilor *o*, *m* și *p* ale nucleului benzenic.

Faptul că, de exemplu, la nitrarea toluenului se formează 56% izomer *orto*, 40,9% izomer *para* și numai 3,1% izomer *meta* se poate explica în două feluri: fie că grupa metil activează pozițiile *orto* și *para* (în comparație cu benzenul), fie că ea dezactivează poziția *meta*.

Cercetarea cantitativă a influenței unor grupe asupra reactivității diferitelor poziții ale nucleelor aromatice a fost efectuată de Ingold și colaboratori [17]. S-a studiat viteza relativă de nitrare, în condiții în care se nitra un amestec de benzen și de derivat al acestuia C_6H_5X cu o cantitate de acid azotic insuficientă pentru desăvîrșirea nitrării ambelor substanțe. După aceea se determinau cantitățile relative de nitroderivați $XC_6H_4NO_2$ și $C_6H_5NO_2$ care serveau ca măsură a vitezelor de nitrare a C_6H_5X și a benzenului (vitezele relative sînt date în tabela 8.5).

Vitezele de nitrare date în tabela 8.5 reprezintă suma vitezelor de substituție în toate pozițiile.

Tabela 8.5

Vitezele relative de nitrare a derivaților benzenului

Compusul aromatic	Viteza	Compusul aromatic	Viteza
Benzen	1,00	Brombenzen	0,030
Toluen	24,50	Iodbenzen	0,18
Terț.-butilbenzen.....	15,7	Acid cinamic	0,111
Esterul etilic al acidului fenil-acetic	3,66	Clorură de benzil	0,302
Benzoat de etil	0,00367		
Fluorbenzen	0,15		
Clorbenzen	0,038		

La înmulțirea acestor viteze *) cu numere care exprimă proporțiile în care se formează izomerii *o*, *m* și *p* se obțin date numerice (factorii de viteză parțială F_o, F_m, F_p) care caracterizează vitezele relative de nitrare a diferitelor poziții ale nucleului aromatic (viteza de nitrare a fiecărei poziții al nucleului aromatic (viteza de nitrare a fiecărei poziții a nucleului benzenic nesubstituit se ia ca unitate).

Din datele experimentale prezentate în tabela 8.6 se vede că grupele CH_3 și $CH_2CO_2C_2H_5$ activează întregul nucleu benzenic și în special pozițiile

*) În acest caz, pentru comoditate, vitezele date în tabela 8.5 se înmulțesc în prealabil cu 6.

Tabela 8.6

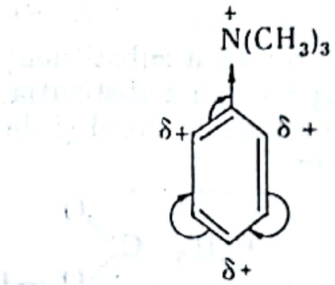
Vitezele relative de substituție a diferitelor poziții ale nucleului aromatic (factorii de viteză parțială) la nitrarea derivaților benzenului

Substanța ce se nitrează	F_o	F_m	F_p
Benzen	1,0	1,0	1,0
Toluen	42	2,5	58
Esterul etilic al acidului fenil acetic	4,62	1,16	10,4
Clorură de benzil	0,200	0,140	0,951
Clorbenzen	0,030	0,00	0,139
Brombenzen	0,037	0,00	0,106
Benzoat de etil	0,0026	0,0079	0,0009

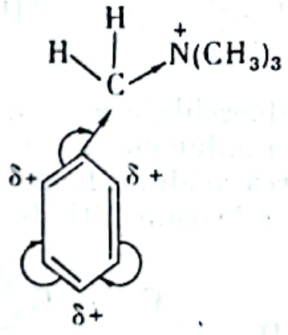
orto și *para*. Substituenții Cl, Br și CH_2Cl dezactivează întregul nucleu benzenic, dar mai cu seamă poziția *meta*. Dimpotrivă substituentul $CO_2C_2H_5$ dezactivează mai mult pozițiile *o*, *p* decît poziția *m*.

Este interesant efectul de slăbire treptată a influenței substituentului, pe măsură ce între substituent și nucleul benzenic apare un număr tot mai mare de atomi de carbon saturați.

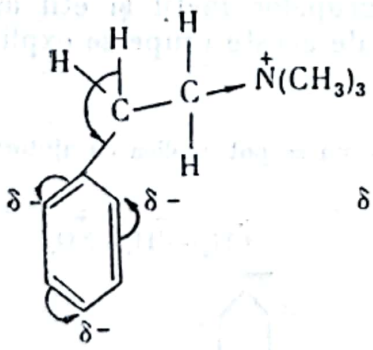
Astfel, la nitrarea a 4 cationi de amoniu aromatici se obțin următoarele procente de izomeri *meta*.



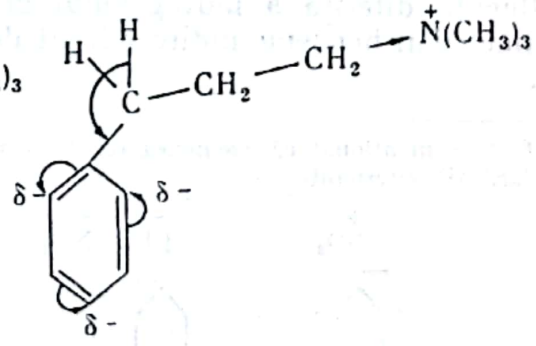
100% *meta*



88% *meta*



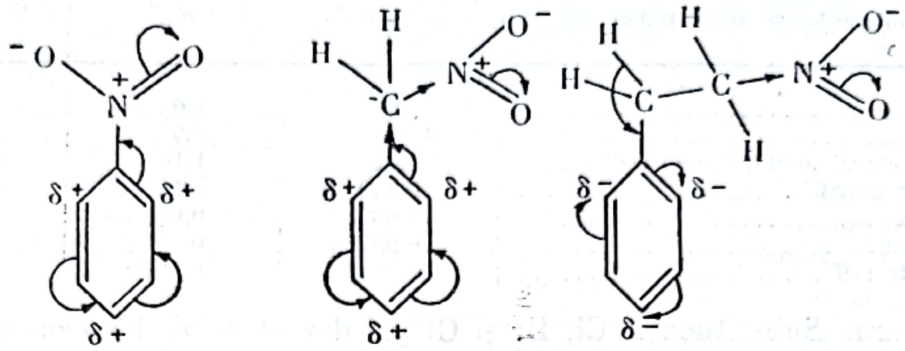
19% *meta*



5% *meta*

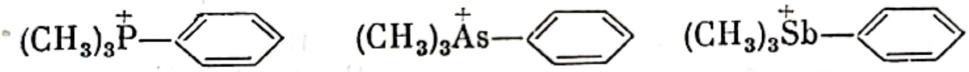
În ultimele două cazuri grupa trimetilaminoetil și trimetilaminopropil orientează în același mod ca și grupele alchil, deoarece efectul inductiv

al grupei trimetilamoniu se stinge repede de-alungul catenei de atomi de carbon saturați. Același tablou*) se observă la nitrarea nitroderivaților cu structură analogă



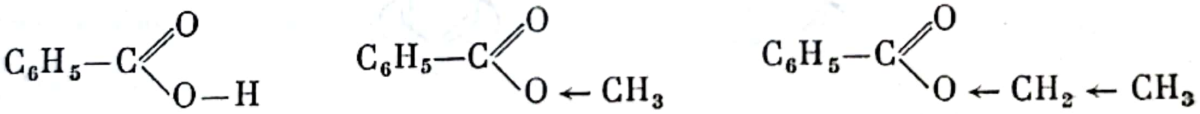
93% *meta* 67% *meta* 13% *meta*

Compararea randamentelor în izomeri *meta* la nitrarea sărurilor cuaternare de fosfoniu, arsoniu și stihoniu arată că influența sarcinii pozitive asupra nucleului benzenic slăbește la creșterea razei atomice și a numărului de învelișuri electronice, care ecranează sarcina ionică



100% *meta* 98% *meta* 86% *meta*

Chiar și deosebirile mici în natura electronică a substituenților se manifestă asupra randamentului izomerilor obținuți în substituția electrofilă. Astfel, la nitrarea acidului benzoic și a benzoatului de metil și de etil se formează următoarele cantități de izomeri *meta*

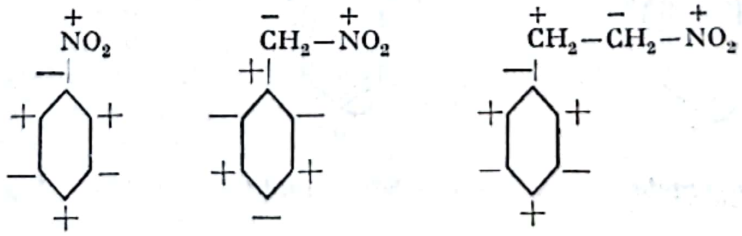


82% *meta* 73% *meta* 68% *meta*

Influența diferită a hidrogenului grupelor metil și etil asupra reactivității nucleului benzenic indirect legat de aceste grupe se explică în modul următor.

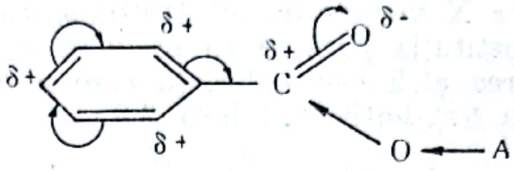
---

*) Trebuie menționat că asemenea rezultate nu se pot explica cu ajutorul concepțiilor asupra polarității alternante



Conform acestor concepții, procentul de izomer *meta* în cazul fenil-nitrometanului, unde atomii de carbon din *meta* sînt încărcați pozitiv, trebuie să fie mai mic decît procentul de nitroderivat în cazul β-nitroetilbenzenului, unde atomii de carbon din *meta* sînt încărcați negativ.

În compușii de acest tip



orientarea depinde de mărimea sarcinii pozitive la carbonul grupei carbonilice. Cu cît aceasta este mai mare, cu atît atomii de carbon din pozițiile *o* și *p* ale nuclului benzenic sînt încărcați mai pozitiv și deci cu atît mai favorabile sînt condițiile pentru substituția *meta*. Micșorarea acestei sarcini pozitive din cauza creșterii efectului inductiv pozitiv al grupelor A trebuie să ducă la micșorarea procentului de derivat *meta*. După cum se știe, proprietățile respingătoare de electroni cresc în ordinea $H<CH_3<C_2H_5$. Aceasta constituie motivul scăderii procentului de izomer *meta*.

Raportul între izomerii *orto-para* în produșii reacțiilor de substituție electrofilă. După cum se știe, în reacțiile de substituție electrofilă a derivaților benzenului, care conțin substituenți de ordinul I se formează mai cu seamă izomeri *orto-para*. Interesantă și importantă este problema referitoare la factorii care influențează raportul între izomerii *orto* și *para*.

Deoarece există două poziții *orto* și o singură poziție *para*, dacă substituenții ar avea aceeași influență asupra tuturor acestor poziții ar fi de așteptat ca izomerii *orto* să se formeze în cantiate dublă față de izomerii *para*. În realitate însă, raportul izomerilor *o/p* este mai mic decît 2 și de cele mai multe ori izomerii *para* se formează în cantități mai mari.

În tabela 8.7 se dau cantitățile de izomeri *o* și *p* ce se formează în diferite reacții de substituție electrofilă.

Tabela 8.7

Cantitățile relative de izomeri *orto* și *para* ce se formează în reacțiile de substituție electrofilă

Compusul	Reacția	Raportul *orto-para*
Toluen	nitrare	1.4
	bromurare	0,7
	sulfonare	0,5
Clorbenzen	nitrare	0,4
	clorurare	0,7
	bromurare	0,1
	sulfonare	0,0
Brombenzen	nitrare	0,6
	clorurare	0,9
	bromurare	0,2
	sulfonare	0,0
Fenol	nitrare	0,7
	clorurare	1,0
	bromurare	0,1
Acetanilidă	nitrare	0,1
Benzanilidă	nitrare	0,0
Clorură de benzil	nitrare	0,7

Este logic de presupus că dacă în derivații benzenului C_6H_5X dimensiunile substituenților X vor crește, substituția *orto* se va produce mai greu, și în consecință substituția *para* se va produce mai ușor. Acest fenomen se observă la nitrarea alchilbenzenilor, în care dimensiunile grupei alchil cresc de la metil la *terț.*-butil (v. tabela 8.8.).

Tabela 8.8

Influența împiedicărilor sterice asupra raportului izomerilor *orto-para* (la nitrarea homo'ogilor benzenului)

Alchilbenzen	% orto	% para	o/p
Toluen	57	40	1,43
Etilbenzen	55	45	1,22
Izopropilbenzen	14	86	0,163
Terț.-butilbenzen	11,8	79,5	0,152

Al doilea factor care ar putea să influențeze raportul izomerilor *orto-para* este dimensiunea substituentului care intră : la creșterea acestei dimensiuni substituția *orto* trebuie să se producă mai greu și deci raportul între izomerii *orto-para* trebuie să scadă.

Prin aceasta se poate explica, probabil, faptul că la clorurarea clorbenzenului, brombenzenului și fenolului, raportul între izomerii *orto-para* este respectiv egal cu 0,7, 0,9, și 1,0, în timp ce la bromurarea acelorași substanțe el este mult mai mic : 0,1; 0,2; 0,1.

Pe lîngă factorii sterici, raportul izomerilor *orto-para* este fără îndoială influențat și de factorii electronici. Astfel, de exemplu, la nitrarea halogenobenzenilor acest raport crește la trecerea de la fluorbenzen la iodbenzen, cu toate că dimensiunile substituentului, halogenul, cresc în aceeași ordine (v. tabela 8.9).

Tabela 8.9

Relația între raportul izomerilor *orto-para* și electronegativitatea halogenilor (la nitrarea halogenobenzenilor)

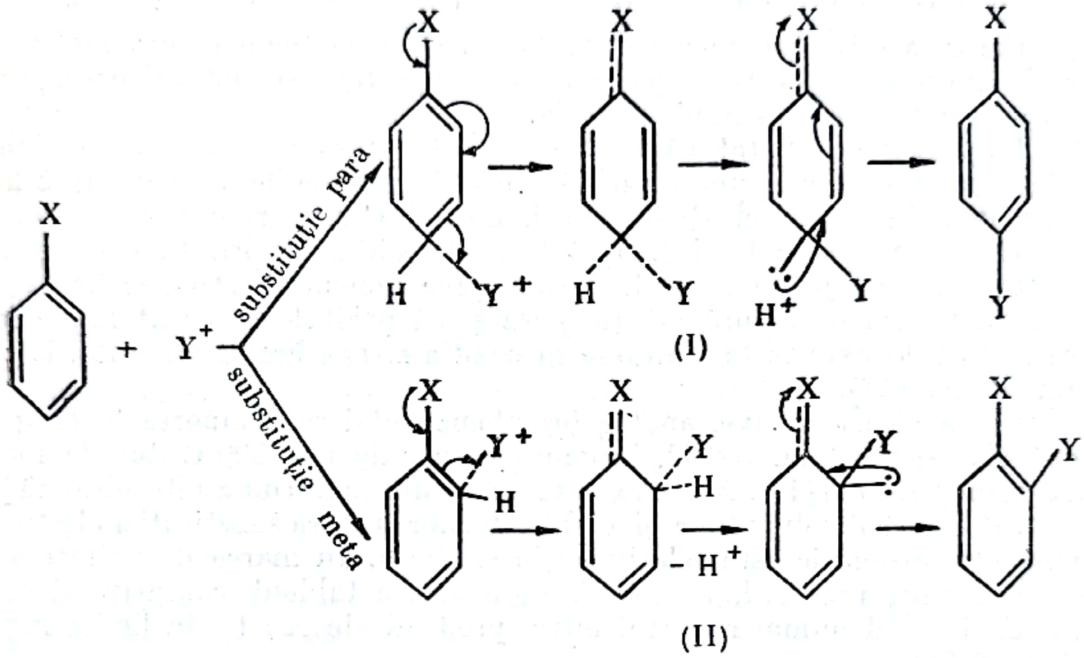
Halogenobenzen	% orto	% para	o/p
Fluorbenzen	12	87	0,14
Clorbenzen	30	70	0,43
Brombenzen	38	62	0,60
Iodbenzen	41	59	0,69

Această variație a raportului izomerilor *orto-para* se poate explica, dacă se ține seama că electronegativitatea halogenilor scade în ordinea $F > Cl > Br > I$. Cu cît halogenul este mai electronegativ, cu atît vor fi mai dezactivate pozițiile *orto*. Această dezactivare trebuie să se manifeste în măsură mai mică asupra atomului de carbon din poziția *para* așezat mai departe de halogen.

Scanned with OKEN Scanner

În concluzie, trebuie menționat că în cazul general, principalul fapt care determină formarea preferențială a izomerilor *para* în diferite reacții de substituție electrofilă constă în aceea că substituția *para* trebuie să decurgă cu o energie de activare mai mică decît substituția *orto*.

Substituția *para* a compușilor de tipul C_6H_5X decurge prin starea de tranziție I, iar substituția *orto* decurge prin starea de tranziție II



Este ușor de văzut că starea de tranziție I este asemănătoare cu *p*-benzochinona, iar starea de tranziție II, cu *o*-benzochinona.

Deoarece *p*-chinonele sînt mai stabile decît *o*-chinonele (de exemplu ele au un potențial de oxido-reducere mai scăzut) este clar că starea de tranziție I se va realiza mai ușor decît starea de tranziție II. Din această cauză, substituția în poziția *para* trebuie să se producă mai repede, decît substituția în poziția *orto*.

Cu toate că multe laturi ale problemei raportului izomerilor *orto-para* pot fi înțelese în lumina concepțiilor de mai sus, în ansamblul ei această problemă complicată nu este încă rezolvată.

Influența condițiilor de reacție în substituția electrofilă. Influența condițiilor de efectuare a reacțiilor de substituție electrofilă a nucleului benzenic asupra orientării s-a considerat multă vreme o problemă secundară. Se considera, de pildă, că modificarea temperaturii de halogenare sau de nitrare nu poate modifica tipul de orientare (*orto-para*, sau *meta*) și că cel mult ea poate modifica în limite înguste raportul între izomeri *o*, *p* și *m*.

S-a constatat însă [18] că o ridicare apreciabilă a temperaturii de bromurare a brombenzenului (peste 450°C) duce la modificarea tipului de orientare, formîndu-se în special *m*-dibrombenzen. Modificarea randamentelor în izomeri (%) în funcție de temperatură este dată în tabela 8.10.

Tabela 8.10

Randamentele dibrombenzenilor izomeri la diferite temperaturi

Temperatura / Izomerul	400°C	450°C	500°C	585°C	630°C
Orto	20	20,5	20,9	19,6	18,9
Meta	23	54,5	55,7	58,8	59,9
Para	57	25	23,4	21,6	21,2

Cauza acestui fenomen constă în aceea că la temperatură înaltă, alături de energia de activare joacă un rol important și factorul preexponențial din ecuația cinetică fundamentală.

La p. 390 s-a arătat că constantele de viteză a două reacții care au loc la temperatura camerei, cu o diferență de energie de activare de 2 kcal/mol, se deosebesc între ele de 30 de ori. La 500°C însă, raportul constantelor de viteză nu va fi 30/1, ci 3,65/1, deci el scade de 8 ori. În acest caz nu se mai poate neglija influența factorului preexponențial. Dacă se ține seama că există numai o singură poziție *para* și că pozițiile *orto* sînt împiedicate steric, se poate explica bromurarea în poziția *meta* a brombenzenului la temperatură înaltă*).

Din aceleași motive, analog brombenzenului se comportă la temperaturi înalte și piridina. Astfel, bromurarea piridinei la 500°C duce la formarea α-brompiridinei [19]. Nitrarea la temperatură înaltă dă α-nitropiridină [20].

Influența dizolvanților și catalizatorilor asupra substituției electrofile a nucleului aromatic este relativ puțin studiată. În marea majoritate a cazurilor ei sînt, probabil, incapabili să modifice tabloul calitativ al orientării, modificînd numai raportul între produșii de reacție în limite înguste (tabela 8.11).

Tabela 8.11

Influența catalizatorului asupra raportului izomerilor la halogenarea derivaților benzenului

Substanța ce reacționează	Reacția	Catalizatorul	Izomerii formați %		
			orto	*meta*	*para*
Clorbenzen	clorurare	$AlCl_3$	30	4	66
„	„	$FeCl_3$	39	5	56
„	bromurare	fără	18	1	81
„	„	$AlBr_3$	15	9	76
„	„	$FeBr_3$	11	2	87
Brombenzen	clorurare	$AlCl_3$	30	5	65
„	„	$FeCl_3$	42	7	51
„	bromurare	$AlCl_3$	8	30	62
„	„	$FeCl_3$	13	2	85
Toluen	„	fără	39,7	0	60,3
„	„	$AlCl_3$	40	0	60

*) La temperaturi atît de înalte mecanismul reacției se transformă din electrofil în radicalic.

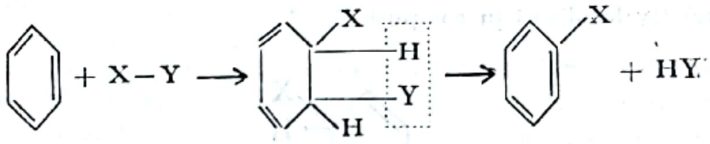
Scanned with OKEN Scanner

Se cunosc totuși unele exemple de modificare a caracterului orientării sub influența catalizatorilor. Unul din acestea este reacția de sulfonare a antrachinonei după Iliinski [21], cînd în prezența unui catalizator de mercur se formează în locul acidului β-antrachinonsulfonic, acid α-antrachinonsulfonic. Un alt exemplu este sulfonarea acidului benzosulfonic, cînd prezența mercurului mărește cantitatea de izomer *para* de peste 15 ori [22]. Este posibil ca această influență marcată a catalizatorului în cele două cazuri de mai sus să fie în legătură cu transformarea mecanismului ionic al reacției de sulfonare în mecanism radicalic.

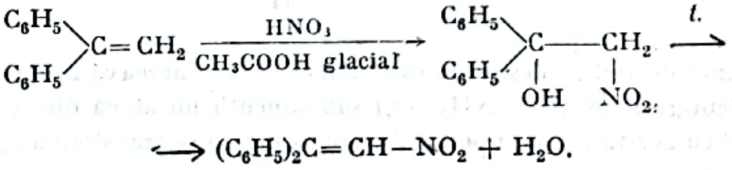
DIFERITE REACȚII DE SUBSTITUȚIE ELECTROFILĂ

Din reacțiile de substituție electrofilă fac parte reacțiile de nitrare, halogenare, sulfonare, mercurare, acilare, cuplare, clorometilare și schimb de deuteriu. Mai jos se examinează mecanismele reacțiilor celor mai importante.

În jurul anului 1920 Wieland a dezvoltat concepția, conform căreia substituția nucleului benzenic (nitrarea, sulfonarea, halogenarea) este precedată de adiție (v. de ex. [23])

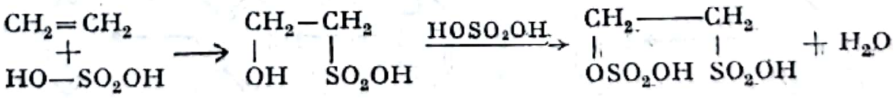


Ca dovadă în sprijinul acestui mecanism de adiție se pot cita analogia cu adiția acidului azotic la etilenă și la α,α-difeniletilenă

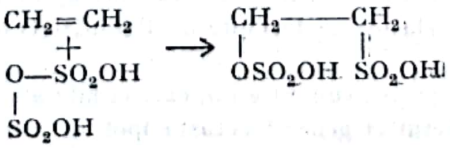


Mai tîrziu s-a arătat însă că în absența oxizilor de azot acidul azotic nu se adiționează nici la etilenă și nici la homologii ei; el nu produce decît oxidarea sau polimerizarea lor. La −20°C acidul azotic pur se adiționează la izobutenă, dar nu ca HO—NO_2, ci ca H—ONO_2. În prezența acidului sulfuric nu se adiționează HO—NO_2, ci NO_2—OSO_3H.

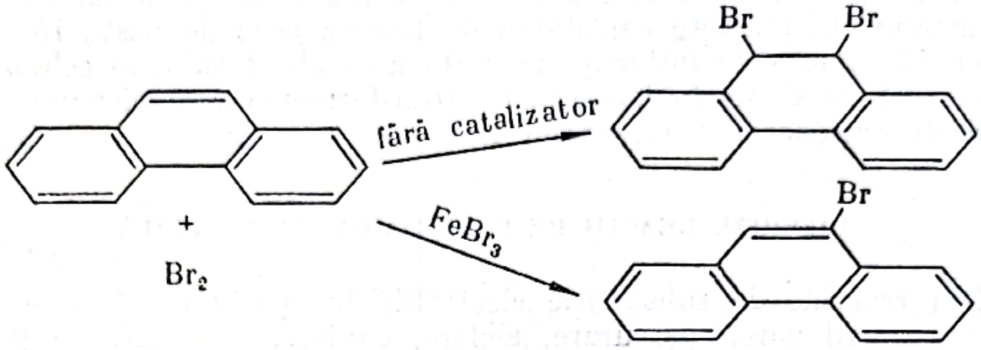
Wieland mai considera că etilena adiționează acidul sulfuric după schema



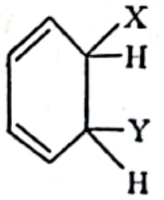
În realitate s-a constatat însă că etilena nu adiționează acidul sulfuric, ci numai acidul pirosulfuric



Ca dovadă în sprijinul adiției preliminare a halogenului la halogenarea compușilor aromatici se cita de multe ori fenantrenul, care dă ușor 9,10-dibromfenantren; acesta se transformă ușor în 9-bromfenantern, cu eliminare de acid bromhidric. Price [24] a arătat însă că formarea dibromurii și a 9-bromfenantrenului sînt două reacții care nu au nici o legătură între ele

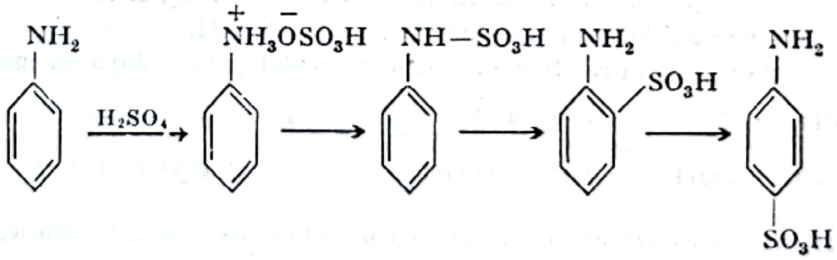


Prin urmare, nu există nici un fel de date experimentale care să pledeze în favoarea adiției prealabile a reactantului la nucleul aromatic în timpul reacției de substituție. Din punct de vedere teoretic, această adiție este foarte puțin probabilă în cazul nucleului benzenic, deoarece ea ar duce la distrugerea completă a configurației electronice „benzoide" stabile și la apariția unor electroni π relativ localizați în compușii *R*



Un alt punct de vedere destul de răspîndit constă în aceea că atunci cînd există o grupă cu putere de orientare mare (OH, NH_2 etc.) substituenții nu atacă direct nucleul benzenic, ci reacționează întîi cu această grupă. Compușii ce se formează se transformă apoi direct în produșii finali ai substituției.

Ca exemplu care confirmă acest punct de vedere se consideră sulfonarea anilinei, care are loc după schema

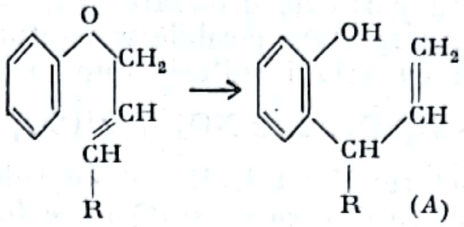


O transpoziție analogă, constînd în migrarea unei grupe de atomi din catena laterală în nucleul benzenic se observă și la alți produși intermediari : $RNH-NO_2$, $RO-SO_3H$, $RNH-OH$, $RNH-CH_3$ etc.

Cu toate că migrarea grupei sulfonice din catena laterală în nucleu, la sulfonarea anilinei este neîndoielnică sub aspectul ei general această ipoteză este însă falsă.

Este ușor de arătat de exemplu că alchilarea fenolilor este o reacție de substituție directă a nucleului.

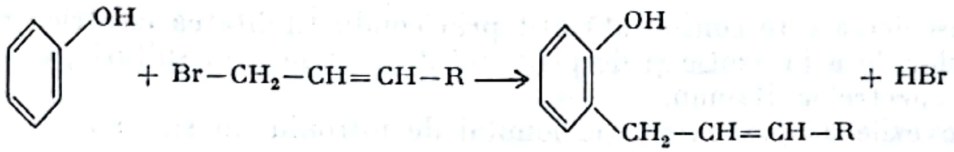
Astfel, dacă se supune transpoziției Claisen un eter alilic al fenolului



(A)

se formează un derivat al *o*-alilfenolului (A).

La alchilarea directă a fenolului se formează însă un alilfenol (B) cu altă structură



Este deci evident că alchilarea fenolului este o reacție de substituție directă a nucleului.

Dovezi convingătoare asupra interacțiunii directe a reactantului cu nucleul și nu cu substituentul se pot găsi în cazul reacțiilor de cuplare.

Astfel, aminele terțiare, $C_6H_5NR_2$, cuplează cu diazoderivații tot atît de ușor, ca cele primare și secundare, cu toate că în acest caz nu este posibilă formarea intermediară a unui produs de interacțiune a reactantului cu substituentul. La reacția de cuplare participă eterii fenolici și chiar unele hidrocarburi, unde iarăși nu se pot forma produși intermediari.

Din cele expuse mai sus rezultă că reacția de substituție a nucleului benzenic nu se produce cu adiția prealabilă sau cu migrarea substituentului, ci direct în nucleu.

Nitrarea. Mecanismul reacției de nitrare a fost studiat amănunțit abia în ultimul timp.

De obicei nitrarea se efectuează tratînd compusul aromatic cu amestec nitrant, un amestec de acid azotic și acid sulfuric concentrat

$$Ar{-}H + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} Ar{-}NO_2 + H_2O$$

O serie de cercetători au considerat că rolul acidului sulfuric constă în legarea apei. S-a constatat însă că viteza reacției de nitrare este determinată mai cu seamă de aciditatea mediului și nu de proprietățile lui deshidratante. Astfel, viteza de reacție atinge un maxim atunci cînd drept dizolvant se utilizează acid sulfuric de 90% și nu de 100%. Adăugarea pentoxidului de fosfor, în agent de deshidratare puternic, nu influențează viteza de reacție.

În sfîrșit, proprietățile deshidratante ale mediului influențează viteza în acele cazuri, în care apa se formează ca rezultat al unei reacții reversibile. Nitrarea este însă o reacție reversibilă.

Încă în anul 1903 Euler [25] a emis ipoteza că agentul de nitrare efectiv nu este acidul azotic, ci ionul de nitroniu. Această ipoteză a fost confirmată experimental abia în ultimul timp.

Scanned with OKEN Scanner

La măsurarea depresiunii punctului de congelare a soluțiilor de acid azotic în acid sulfuric s-a găsit că factorul Van't Hoff i este egal cu 4. Aceasta înseamnă că fiecare moleculă de acid azotic, reacționînd cu dizolvantul, acidul sulfuric, dă patru particule dizolvate.

Există o singură interpretare posibilă a acestui fapt și anume că acidul azotic reacționează cu acidul sulfuric după ecuația [26]

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + 2HSO_4 + H_3O^+$$

În mod analog factorul Van't Hoff i al soluțiilor de pentoxid de azot în acid sulfuric este egal cu 6, ceea ce arată că se formează ioni după ecuația

$$N_2O_5 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2NO_2^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

Disocierea este confirmată atît prin conductibilitatea electrică ridicată a soluțiilor de acid azotic și de pentoxid de azot în acid sulfuric, cît și prin studiul spectrelor Raman.

Dovezile asupra existenței ionului de nitroniu nu sînt suficiente pentru a demonstra că tocmai NO_2^+ și nu acidul azotic nedisociat este agentul de nitrare.

Rezultatele cercetării cinetice a reacției de nitrare duc însă la concluzia că tocmai ionul de nitroniu este agentul de nitrare propriu-zis.

În cazul general, viteza de nitrare în acid sulfuric este proporțională cu concentrația acidului azotic și a compusului aromatic

$$v = K_2[ArH][HNO_3].$$

În dizolvanți organici (în absența acidului sulfuric) nitrarea compușilor aromatici suficient de reactivi decurge ca o reacție de ordin zero (cu toate că viteza de reacție depinde de cantitatea de acid azotic folosită în reacție, ea rămîne constantă în timpul procesului)

$$v = K_0[HNO_3] = \text{const.}$$

Prin urmare, compusul aromatic nu participă la studiul determinant de viteză. Aceasta arată că viteza măsurabilă este viteza de transformare a acidului azotic, cu formarea unui reactant care atacă apoi repede compusul aromatic. Acest reactant electrofil nu poate fi decît ionul de nitroniu.

La nitrarea în aceste condiții a unor compuși mai puțin reactivi, de exemplu a clorbenzenului, ordinul de reacție devine diferit de zero, iar în cazul unor compuși foarte puțin reactivi (benzoat de etil, p-diclorbenzen) nitrarea are loc ca o reacție de ordinul I.

$$v = K_1[ArH]\,[HNO_3] = \text{const.}$$

Adăugarea acizilor tari accelerează reacția, iar la adăugarea unor cantități mari de acid sulfuric nitrarea devine o reacție de ordinul II. Adăugarea ionului de nitrat încetinește reacția.

Este natural să se presupună că accelerarea și încetinirea nitrării la adăugarea acizilor tari și a ionilor de nitrat este determinată de creșterea, respectiv de scăderea cantității de nitrare în amestec.

Scanned with OKEN Scanner

Într-un dizolvant organic neutru se produce autoionizarea după schema

$$2HNO_3 \overset{\text{repede}}{\rightleftharpoons} H_2NO_3^+ + NO_3^-$$

$$H_2NO_3^+ \overset{\text{încet}}{\rightleftharpoons} NO_2^+ + H_2O$$

Adăugarea unui acid tare trebuie să mărească cantitatea de ioni de nitroniu și să micșoreze cantitatea de ioni de nitrat din cauza reacției

$$NO_3^- + H_2SO_4 \rightleftarrows HNO_3 + HSO_4^-$$

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

Dimpotrivă, adăugarea ionilor de nitrat va inhiba disocierea, ducînd la reducerea cantității de ioni de nitroniu.

De aici rezultă că viteza de reacție este determinată tocmai de cantitatea de ioni de nitroniu.

Procesul de nitrare constă în dislocuirea protonului de către ionul de nitroniu și legarea simultană a acestui proton de baza B [27]

$$ArH + NO_2^+ + B \rightarrow Ar{-}NO_2 + HB^+$$

Ca baze pot servi ionul de nitrat, ionul de bisulfat sau molecula de apă.

Modificarea ordinului de reacție se explică prin modificarea raportului între viteza de autoionizare a acidului și viteza de interacțiune a ionului de nitroniu cu compusul aromatic.

În cazul unui compus aromatic reactiv, care leagă ionii de nitroniu pe măsură ce ei se formează, viteza procesului este determinată de viteza de autoionizare și de cantitatea totală de ioni de nitroniu, în echilibru cu acidul liber. În cazul unui exces mare de acid azotic, consumul unei părți din acesta în timpul reacției nu influențează în mod apreciabil concentrația ionilor de nitroniu; de aceea, viteza procesului depinde numai de concentrația inițială a acidului și rămîne constantă în timpul procesului, deci reacția este de *ordin zero*.

În cazul unui compus puțin reactiv, viteza procesului este determinată de viteza de interacțiune a acestui compus cu ionii de nitroniu. Deoarece în cazul unui exces de acid concentrația ionilor de nitroniu rămîne practic constantă, viteza procesului este determinată de concentrația substanței ce se nitrează, care se schimbă în timp, deci reacția este de *ordinul I*.

În condiții obișnuite, în prezența unei cantități mari de acid tare, care determină ionizarea totală a acidului azotic, al cărui exces nu este mare, reacția este de *ordinul II*.

Din cele expuse mai sus nu rezultă clar de ce reacția de nitrare se produce mai repede în soluții care conțin o anumită cantitate de apă, adică în soluții cu o anumită aciditate.

Acest fenomen se explică în modul următor. În acid sulfuric, bazele care leagă protonul pus în libertate în procesul de nitrare pot fi ionul de bi-

Scanned with OKEN Scanner

sulfat și acidul sulfuric, iar în oleum, rolul de bază îl joacă și ionul de pirosulfat $HS_2O_7^-$. Proprietățile bazice ale acestor particule scad în ordinea

$$HSO_4^- > H_2SO_4 > HS_2O_7^-$$

Prin urmare, ar fi de așteptat ca viteza de reacție să fie cea mai mare la o concentrație maximă a ionului bisulfat, adică în acid sulfuric de 80%. Dar în aceste condiții se formează puțini ioni de nitroniu, de aceea aciditatea optimă este acea aciditate minimă a amestecului, la care acidul azotic se transformă total în cationul de nitroniu.

Condițiile optime ale reacției de nitrare depind în anumite limite și de natura substanței ce se nitrează. Astfel, fenolul se nitrează în acid diluat; viteza maximă de nitrare a nitrobenzenului se atinge în acid sulfuric de 90%, iar a acidului β-naftalinsulfonic în acid sulfuric de 95%.

Relația între aciditatea optimă și natura substanței ce se nitrează se explică prin aceea că în mediu puternic acid se produce ionizarea substanței organice, cu formare de cationi. Aceștia resping ionii de nitroniu și reacția de nitrare se inhibă.

Prin urmare, condițiile optime sînt determinate de concurența între două procese de echilibru

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

$$ArH + H_2SO_4 \rightleftharpoons ArH_3^+ + HSO_4^-$$

De aici rezultă că pentru atingerea vitezei maxime de nitrare este nevoie de un mediu acid cu atît mai puternic, cu cît substanța dată adiționează mai greu protonul.

Fenolul adiționează relativ ușor un proton, cu formarea cationului de oxoniu $C_6H_5\overset{+}{O}H_2$. Acest proces se produce în măsură apreciabilă chiar în acid sulfuric de 50%. Dar într-o astfel de soluție acidul azotic se disociază în special cu formare de ioni de nitrat. Formarea cationilor de nitroniu devine apreciabilă abia în acid sulfuric de 60%.

De aici rezultă că în cazul fenolului concurența între cele două procese reversibile trebuie să se producă aproximativ în acest domeniu de aciditate. Într-adevăr, fenolul se nitrează cel mai repede în acid sulfuric de 60—70%*). Acizii α- și β- naftalinsulfonici sînt acizi mai tari decît acidul azotic. Este natural să se presupună că în aceste cazuri formarea cationilor organici se va produce la aciditați mari. Într-adevăr, viteza maximă de nitrare a acestor substanțe se atinge în acid sulfuric de 95%.

Prin urmare, agentul activ în nitrarea compușilor aromatici este ionul de nitroniu. Procesul de nitrare constă în deplasarea (substituția) protonului din compusul neionizat prin ionul de nitroniu și legarea ulterioară a protonului deplasat de către bază.

Ionizarea compusului aromatic într-un mediu prea puternic acid frînează acest proces, în timp ce scăderea acidității reduce concentrația ionilor

*) În practică (pentru a se evita procesele secundare) nitrarea fenolului se face cu acid azotic diluat (20%), în absența acidului sulfuric. În acest caz însă, reacția se produce probabil după mecanismul radicalic; agentul de nitrare este bioxidul de azot ($\cdot NO_2$).

Scanned with OKEN Scanner

de nitroniu. La acești doi factori se mai adaugă modificarea raportului între diferitele baze care acceptă protonul, provocată de modificarea acidității mediului.

În concluzie, aciditatea optimă este determinată de interacțiunea tuturor celor trei factori.

Halogenarea. Reacția de halogenare are loc după schema:

$$ArH + X{:}X \rightarrow Ar{-}X + HX$$

Particula activă care atacă nucleul aromatic este cationul de halogen. Într-o serie de cazuri s-a dovedit în mod cert că acest cation participă la reacție ca o particulă cinetică independentă [28].

Astfel, viteza de clorurare a unor compuși aromatici suficient de reactivi (de tipul fenolului, anisolului etc.) cu soluții apoase acide de acid hipocloros nu depinde de concentrația și natura compusului aromatic: $v = k[HOCl]$

$$ArH + HOCl \xrightarrow{H^+} Ar{-}Cl + H_2O$$

În cazul compușilor aromatici mai puțin reactivi viteza depinde de concentrația acidului hipocloros și a compusului aromatic.

$$v = k\,[HOCl]\,[ArH]$$

Un fenomen analog se produce și la reacția de nitrare, după cum s-a arătat mai sus (v. p. 415). Este clar că procesul important constă în disocierea HOCl, cu formarea cationului de clor

$$HOCl + H^+ \rightleftharpoons H_2O + Cl^+$$

Nu există motive să se creadă că în toate reacțiile de halogenare agentul activ este cationul de halogen. Într-o serie de cazuri acest agent este o moleculă nedisociată, dar polarizată, de tipul $\overset{\delta+}{Br}{-}\overset{\delta-}{Br}$, care atacă derivatul aromatic cu capătul ei pozitiv. Deoarece o moleculă formată din doi atomi de halogen diferiți are un moment electric permanent, este perfect evident de ce clorura de iod și bromura de iod sînt agenți mai energici decît iodul, iar clorura de brom, un agent mai energic decît bromul.

$$C_6H_6 + \overset{\delta-}{Cl}{-}\overset{\delta+}{I} \rightarrow C_6H_5{-}I + HCl$$

$$C_6H_6 + \overset{\delta-}{Br}{-}\overset{\delta+}{I} \rightarrow C_6H_5{-}I + HBr$$

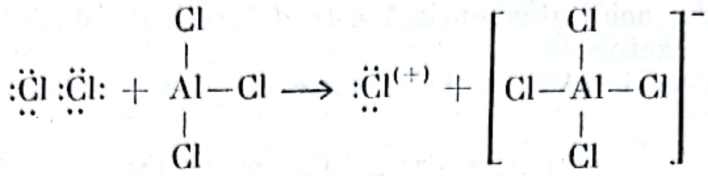
$$C_6H_6 + \overset{\delta-}{Cl}{-}\overset{\delta+}{Br} \rightarrow C_6H_5{-}Br + HCl$$

Din aceste reacții mai rezultă că hidrogenul este substituit de către partea pozitivă a moleculei de halogen ce reacționează.

Rolul catalizatorilor, care accelerează reacția de halogenare (fluorura de bor, clorura ferică, clorura de aluminiu, pentaclorura de stibiu, clorura

Scanned with OKEN Scanner

stanică etc.), constă în ușurarea ruperii heterolitice a legăturii în molecula de halogen, cu formarea agentului de halogenare activ, cationul de halogen



Trebuie avut în vedere că halogenarea compușilor aromatici la temperatură înaltă poate avea loc după mecanismul radicalic (v. p. 410).

Sulfonarea. Sulfonarea compușilor aromatici, care se realizează de cele mai multe ori prin încălzire cu acid sulfuric, are loc după schema

$$ArH + H_2SO_4 \rightarrow Ar{-}SO_3H + H_2O$$

Agent de sulfonare este și trioxidul de sulf

$$ArH + SO_3 \rightarrow ArSO_3H$$

Cu toate că reacția de sulfonare este foarte importantă, mecanismul ei este insuficient studiat.

Sulfonarea este o reacție de substituție electrofilă. După cum se vede din compararea vitezelor și energiilor de activare, date în tabela 8.12, substituenții electropozitivi ai nucleului benzenic ușurează, iar cei electronegativi îngreunează reacția de sulfonare. Sulfonarea cu anhidridă sulfurică se produce mult mai repede decît sulfonarea cu acid sulfuric.

Tabela 8.12)*

Vitezele și energiile de activare ale reacțiilor de sulfonare a derivaților benzenului

Compusul	Trioxid de sulf		Acid sulfuric	
	K	E kcal/mol	K	E kcal/mol
Benzen	48.8	4,8	$15{,}5 \cdot 10^{-6}$	7,5
Toluen	—	—	$78{,}7 \cdot 10^{-6}$	6,8
Clorbenzen	2,4	7,7	$10{,}6 \cdot 10^{-6}$	8,9
Brombenzen	2,1	7,8	$9{,}5 \cdot 10^{-6}$	8,9
Nitrobenzen	$7{,}8 \cdot 10^{-6}$	11,4	$0{,}24 \cdot 10^{-6}$	11,0
p-Nitrotoluen	$9{,}5 \cdot 10^{-6}$	11,0	$3{,}3 \cdot 10^{-6}$	9,8

*) Sulfonarea s-a efectuat în nitrobenzen la 40°C [29].

Prin analogie cu alte reacții de substituție electrofilă se presupune că agentul de sulfonare efectiv la sulfonarea cu acid sulfuric este cationul $^{+}SO_3H$; această ipoteză este confirmată printr-o serie de cercetări cinetice.

Sulfonarea cu ajutorul anhidridei sulfurice (care se utilizează cel mai des sub formă de complex cu piridina și dioxanul) este o reacție de ordinul I în raport cu compusul aromatic și de ordinul II în raport cu anhidrida sulfurică; acidul sulfonic care se formează încetinește reacția.

Pe baza acestor date se poate presupune că o moleculă de SO_3 substituie protonul în compusul aromatic, iar a doua moleculă este acceptor pentru proton

$$ArH + SO_3 \rightleftarrows ArH.SO_3$$

$$ArH.SO_3 + SO_3 \rightleftarrows ArSO_3^- + \overset{+}{S}O_3H$$

$$ArSO_3^- + \overset{+}{S}O_3H \rightleftarrows ArSO_3H + SO_3$$

A doua ipoteză constă în aceea că agentul de sulfonare efectiv este dimerul anhidridei sulfurice

$$2SO_3 \rightleftarrows S_2O_6$$

$$ArH + S_2O_6 \rightleftarrows ArS_2O_6H$$

$$ArS_2O_6H \rightleftarrows ArSO_3H + SO_3$$

Sulfonarea este o reacție reversibilă, după cum se vede din numeroasele cazuri de transformări reciproce ale acizilor sulfonici izomeri.

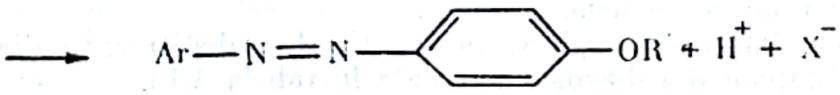
Cuplarea. Aminele, fenolii și alți cîțiva compuși aromatici reacționează ușor cu diazoderivații în soluție tamponată, sau în soluție apoasă alcalină, cu formare de azoderivați

$$ArH + Ar'N_2X \rightarrow Ar{-}N{=}N{-}Ar' + HX$$

Această reacție se numește reacție de cuplare.

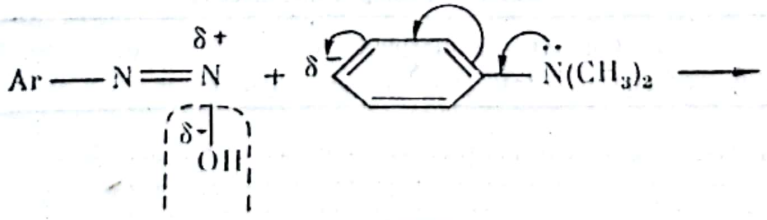
Cuplarea este o reacție obișnuită de substituție electrofilă care are mai multe trăsături comune cu reacțiile de nitrare, halogenare, sulfonare. Mecanismul ei constă în aceea, că cationul de arildiazoniu sau (ceea ce în multe cazuri este mai probabil) molecula diazoderivatului (de exemplu molecula de diazohidrat) $Ar{-}N = \overset{\delta+}{N}{-}\overset{\delta-}{X}$, cu legătura N—X polarizată atacă locul cu densitate maximă de electroni al aminei sau fenolului

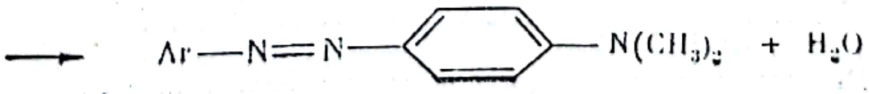
componentă diazoică componentă azoică



azoderivat

sau





Pe baza acestor date se poate presupune că o moleculă de SO_3 substituie protonul în compusul aromatic, iar a doua moleculă este acceptor pentru proton

$$ArH + SO_3 \rightleftarrows ArH.SO_3$$

$$ArH.SO_3 + SO_3 \rightleftarrows ArSO_3^- + \overset{+}{S}O_3H$$

$$ArSO_3^- + \overset{+}{S}O_3H \rightleftarrows ArSO_3H + SO_3$$

A doua ipoteză constă în aceea că agentul de sulfonare efectiv este dimerul anhidridei sulfurice

$$2SO_3 \rightleftarrows S_2O_6$$

$$ArH + S_2O_6 \rightleftarrows ArS_2O_6H$$

$$ArS_2O_6H \rightleftarrows ArSO_3H + SO_3$$

Sulfonarea este o reacție reversibilă, după cum se vede din numeroasele cazuri de transformări reciproce ale acizilor sulfonici izomeri.

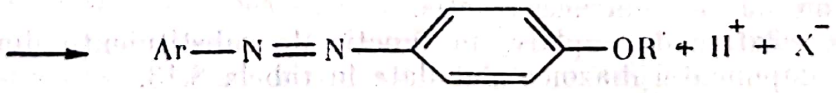
Cuplarea. Aminele, fenolii și alți cîțiva compuși aromatici reacționează ușor cu diazoderivații în soluție tamponată, sau în soluție apoasă alcalină, cu formare de azoderivați

$$ArH + Ar'N_2X \rightarrow Ar{-}N{=}N{-}Ar' + HX$$

Această reacție se numește reacție de cuplare.

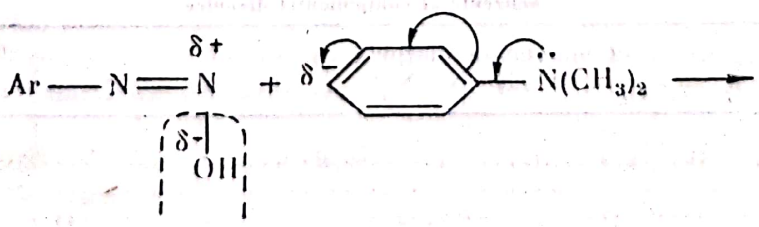
Cuplarea este o reacție obișnuită de substituție electrofilă care are mai multe trăsături comune cu reacțiile de nitrare, halogenare, sulfonare. Mecanismul ei constă în aceea, că cationul de arildiazoniu sau (ceea ce în multe cazuri este mai probabil) molecula diazoderivatului (de exemplu molecula de diazohidrat) $Ar{-}N = \overset{\delta+}{N}{-}\overset{\delta-}{X}$, cu legătura $N{-}X$ polarizată atacă locul cu densitate maximă de electroni al aminei sau fenolului

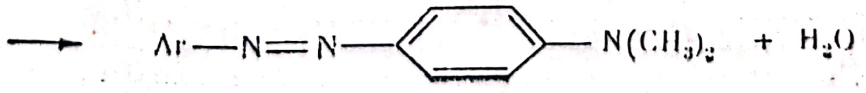
componentă diazoică componentă azoică



azoderivat

sau



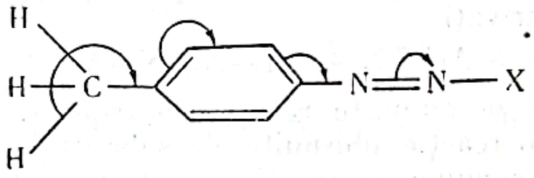


Este evident că ușurința cu care va decurge reacția de cuplare trebuie să depindă atît de structura componentei azoice, cît și de structura componentei diazoice.

Cuplarea trebuie să se producă cu atît mai ușor, cu cît atomul de carbon din molecula componentei azoice, atacat de atomul de azot încărcat pozitiv are o densitate electronică mai mare.

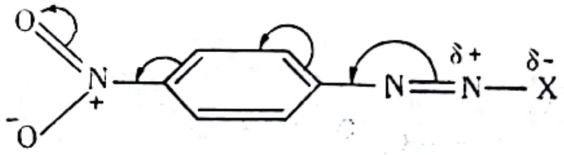
Datele experimentale concordă cu această concepție. Astfel, derivații benzenului care conțin substituienți de ordinul II, și benzenul nesubstituit, nu pot lua parte la reacția de cuplare. Dimpotrivă, benzenii substituiți cu orientanți puternici de ordinul I, participă ușor la reacția de cuplare.

Activitatea componentei diazoice depinde de mărimea sarcinii pozitive parțiale la atomul de azot $: Ar-N=\overset{\delta+}{N}-\overset{\delta-}{X}$. Dacă nucleul aromatic al componentei diazoice conține un substituent de ordinul I, această sarcină pozitivă se micșorează (în comparație cu $C_6H_5-N=\overset{\delta+}{N}-\overset{\delta-}{X}$ nesubstituit)



și activitatea electrofilă va fi mică. Cuplarea se va produce încet.

Dacă, dimpotrivă, nucleul aromatic al componentei diazoice conține un substituent de ordinul II, care atrage electronii, sarcina pozitivă la azot va crește și activitatea electrofilă a diazoderivatului va fi mai mare.



Prin aceasta se explică, de exemplu, faptul că *p*-nitrofenildiazoniul reacționează chiar cu alchilbenzenii (de ex. cu mezitilena), în timp ce fenildiazoniul nu dă o asemenea reacție.

Vitezele relative de cuplare, în funcție de substituienții din nucleul benzenic al componentei diazoice sînt date în tabela 8.13.

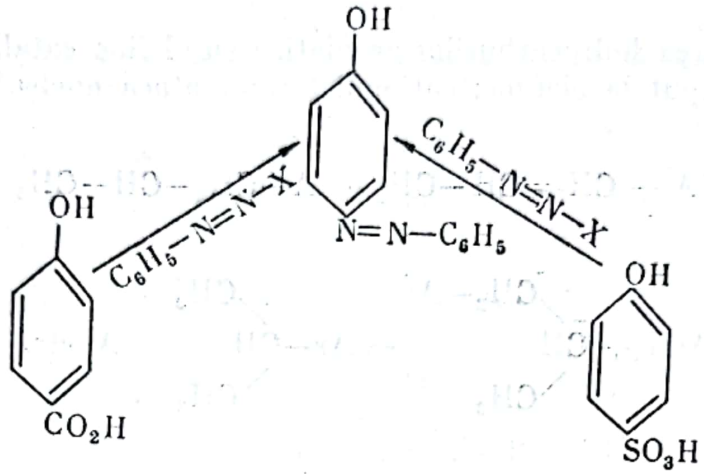
Tabela 8.13

Relația între vitezele relative ale reacțiilor de cuplare și substituenții din nucleul benzenic al componentei diazoice

Componenta diazoică $Ar-N=N-X$	Viteza relativă de cuplare
C_6H_5-	1
p-$O_2N-C_6H_4-$	1300
p-$^-O_3S-C_6H_4-$	13
p-$Br-C_6H_4-$	13
p-$CH_3-C_6H_4-$	0,4
p-$CH_3O-C_6H_4-$	0,01

Cuplarea se produce aproape exclusiv în poziția *para*. Dacă poziția *para* este ocupată de substituenți stabili (de tipul alchililor), cuplarea se produce în poziția *orto*.

Se cunosc însă cazuri, cînd arildiazoniul intră în poziția *para*, cu toate că aceasta este ocupată de alți substituenți; în asemenea cazuri acești substituenți se elimină



Alchilarea. Alchilarea hidrocarburilor aromatice se realizează prin tratarea lor cu halogenuri de alchil, alcooli, eteri și esteri în prezența catalizatorilor (clorura de aluminiu, clorura de staniu, fluorura de bor, acidul sulfuric etc.)

$$ArH + AlkX \xrightarrow{\text{catalizator}} Ar-Alk + HX$$
$$(X = Cl,\ OH,\ OAlk,\ RCOO)$$

Alchilarea este o reacție de substituție electrofilă. Rolul catalizatorului constă în legarea anionului și formarea unui cation reactiv, de exemplu

$$Alk\ddot{:}X + AlCl_3 \rightarrow Alk^+ + AlXCl_3^-$$
$$\overset{+}{Alk} + ArH \rightarrow Ar-Alk + H^+$$

Acest punct de vedere asupra rolului catalizatorului se confirmă printr-o serie de fapte experimentale, cel puțin în cazul halogenurilor de alchil.

Astfel, soluțiile de halogenură de aluminiu în halogenuri de alchil conduc curentul electric, ceea ce denotă că asemenea soluții conțin ioni. Dacă la alchilarea benzenului se lucrează cu halogenură de alchil și halogenură de aluminiu, care conțin atomi de halogen diferiți, în reacție se formează un amestec de hidracizi [30].

Astfel, la alchilarea benzenului cu clorură de benzil în prezența bromurii de aluminiu se formează un amestec de 25,67% acid clorhidric și 74,33% acid bromhidric.

La alchilarea benzenului cu bromură de benzil în prezența clorurii de aluminiu se formează un amestec de 79,41% acid clorhidric și 20,59% acid bromhidric.

Halogenurile de alchil optic active se racemizează sub influența catalizatorilor reacției de alchilare

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\overset{*}{C}HCl + ECl_n \rightleftarrows \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\overset{+}{C}H + [ECl_{n+1}]^-$$

Viteza de racemizare scade la trecerea de la unii catalizatori la alții în ordinea:

$$SbCl_5 > SnCl_4 > TiCl_4 > BCl_3 > ZnCl_2 > HgCl_2$$

La alchilarea hidrocarburilor aromatice cu olefine catalizatorul se adiționează la început la olefină; cationul format atacă nucleul aromatic.

$$A + CH_2{=}CH{-}CH_3 \rightarrow A{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3$$

$$ArH + \overset{+}{C}H\begin{matrix}\diagup CH_2{-}A \\ \diagdown CH_3\end{matrix} \rightarrow Ar{-}CH\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{matrix} + A \text{ etc.}$$

La fel ca și alte reacții de substituție electrofilă, alchilarea decurge conform regulilor de orientare; la alchilarea benzenului se formează *o*- și *p*-diachilbenzeni *).

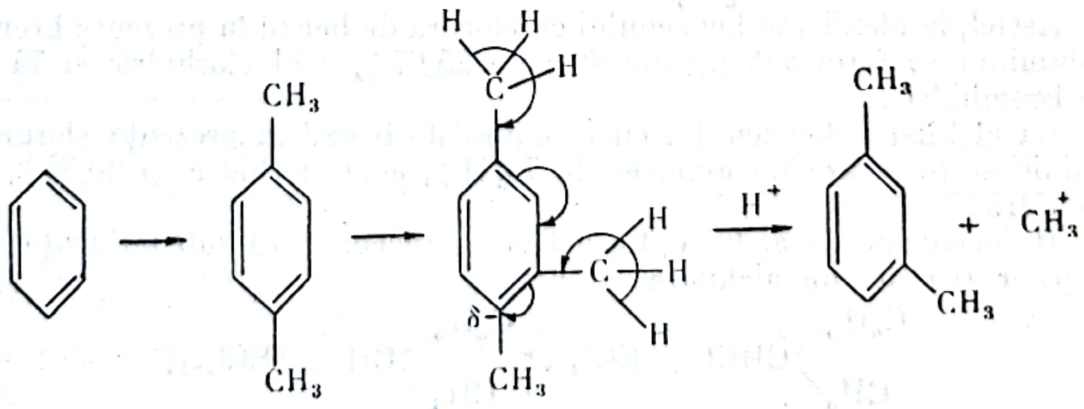
Deoarece în reacțiile de alchilare se formează carbocationi, este natural ca într-o serie de cazuri să se producă izomerizarea (v. p. 436) și următoarele).

Acilarea. În principiu procesul de acilare decurge în același mod ca alchilarea

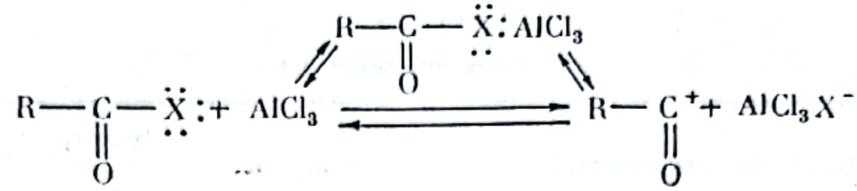
$$ArH + RCOX \xrightarrow{AlCl_3} ArCOR + HX$$

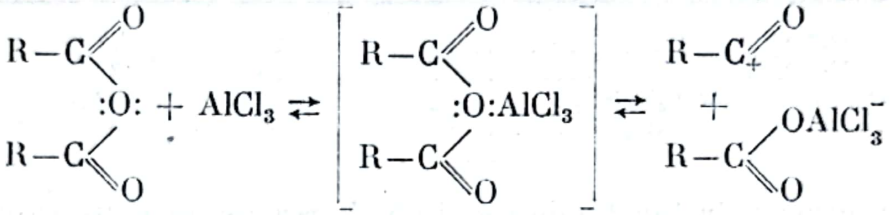
Cel mai des se folosesc halogenurile acizilor, iar drept catalizator clo-

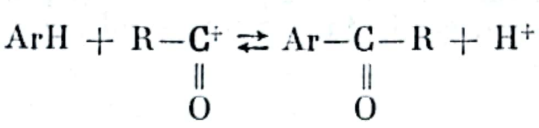
*) Formarea preferențială a *m*-dialchilbenzenilor, ce se observă în unele cazuri la efectuarea reacției la temperatură mai ridicată (50—100°C), se explică prin faptul că alchilarea este o reacție reversibilă; *m*-dialchilbenzenul se formează prin desalchilarea trialchilbenzenilor



rura de aluminiu. În locul clorurilor acide se pot folosi anhidridele acizilor. În ambele cazuri reacția decurge după același mecanism:







Schema de mai sus redă oarecum simplificat mecanismul reacției, deoarece în realitate atomii de oxigen ai grupelor carbonil (atît în anhidride, cît și în clorurile acizilor) se leagă probabil coordinativ cu clorura de aluminiu în timpul reacției.

Mercurarea. Reacția de mercurare, care are o importanță practică incomparabil mai mică decît reacțiile de substituție electrofilă descrise mai sus, are loc după schema

$$ArH + HgX_2 \rightarrow Ar-HgX + HX$$

S-a observat de mult că mercurarea compușilor aromatici se produce preferențial în pozițiile *orto-para*, indiferent de natura substituentului existent în nucleu. Astfel, la mercurarea nitrobenzenului se formează în special izomerul *orto*, o cantitate mică de izomer *para* și pînă la 40% izomer *meta*. La mercurarea acidului benzoic și a esterului său metilic mercurul intră exclusiv în poziția *orto* față de carboxil.

Aceste fapte pledează în favoarea mecanismului radicalic al reacției de mercurare.

În anul 1950 s-a arătat [31] că multe anomalii aparente ce se constată în orientarea reacției de mercurare a compușilor aromatici se pot înțelege, dacă se face distincție între mercurarea cu săruri de mercur ionizabile, în soluție de acizi tari și mercurarea cu acetat mercuric, greu ionizabil, în dizolvanți nepolari.

În primul caz, de exemplu la mercurarea cu perclorat de mercur în soluție apoasă de acid percloric, reacția ascultă de regulile obișnuite ale orientării substituției electrofile, după cum se vede din datele obținute la mercurarea nitrobenzenului (tabela 8.14). La mercurarea nitrobenzenului cu

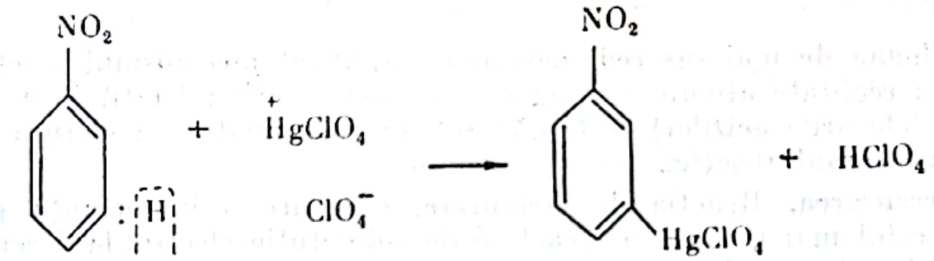
acetat de mercur efectul de orientare se manifestă mult mai slab ceea ce constituie unul din indicii proceselor homolitice.

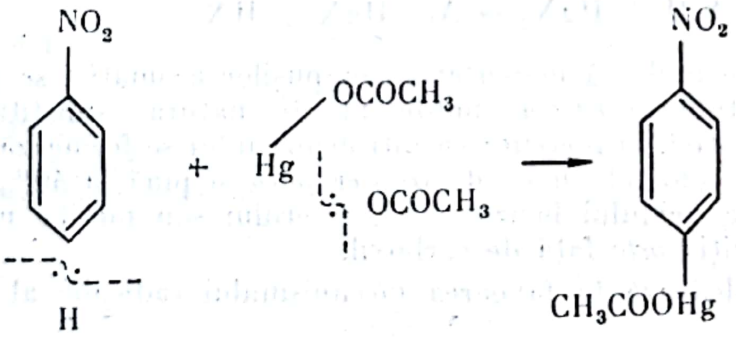
Tabela 8.14

Mercurarea nitrobenzenului

Condițiile experimentale	Temperatură	Izomeri $o + p$ %	Izomer m %
$Hg(ClO_4)_2$ în $HClO_4$ 60%	23°	11	89
$Hg(ClO_4)_2$ în $HClO_4$ 40%	95°	37	63
$Hg(CH_3COO)_2$ în exces de $C_6H_5NO_2$	95°	52	48
$Hg(CH_3COO)_2$ în exces de $C_6H_5NO_2$	150°	57	43

Prin urmare, în funcție de condițiile de reacție, mercurarea compușilor aromatici se poate produce atît după mecanismul ionic, cît și după mecanismul radicalic.



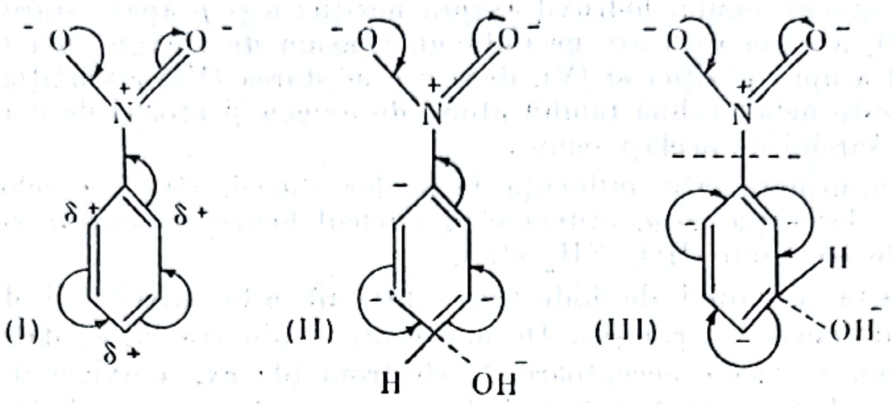


SUBSTITUȚIA NUCLEOFILĂ A NUCLEULUI BENZENIC

În substituția nucleofilă compusul aromatic este atacat de către un reactant care este fie un anion, fie o moleculă neutră cu dipol permenent, sau indus în momentul reacției; centrul activ este capătul negativ al dipolului, care are o pereche de electroni neparticipanți, ca în amoniac etc.

Evident că în acest caz relațiile vor fi inverse celor ce se observă la substituția electrofilă.

Să cercetăm, de exemplu, hidroxilarea nitrobenzenului. Apropierea anionului nucleofil hidroxil se produce mai ușor în pozițiile *orto* și *para* ale nitrobenzenului, unde există sarcini pozitive efective



(I) moleculă nesupusă reacției

(II) atac în poziția *para*

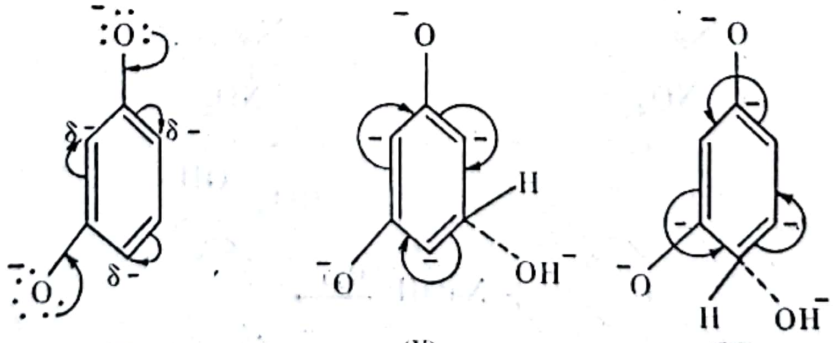
(III) atac în poziția *meta*

Pe lîngă aceasta, în starea de tranziție (II) care apare la atacul ionului hidroxil asupra poziției *o* sau *p*, la extinderea sarcinii negative ia parte substituentul. La atacul asupra poziției *meta* apare însă starea de tranziție (III), în care sarcina negativă este mai localizată, deoarece din cauza particularităților structurale substituentul nu poate participa la extinderea sarcinii negative. Energia stării (III) este mărită și din cauza repartiției nefavorabile a sarcinilor efective (azotul și carbonul legat de el au sarcini de același semn). Prin urmare, atît factorii statici, cît și cei dinamici favorizează substituția *o*, *p*.

Din această cauză grupa nitro și alți substituenți electronegativi orientează în *orto-para* la substituția nucleofilă.

Deoarece reactanții nucleofili atacă pozițiile cu densitate electronică minimă, este natural ca la benzenul nesubstituit reacțiile de substituție nucleofilă să se producă mai greu decît la nitrobenzen, sau la alt derivat al benzenului care conține un substituent de ordinul II. Reacțiile de substituție nucleofilă la derivații benzenului care conțin substituenți de ordinul I sînt foarte rare și se produc de obicei în condiții energice.

Să cercetăm, de exemplu, reacția de hidroxilare a resorcinei. Deoarece reacția se produce în prezența unui exces de alcalii, ionul hidroxil reacționează de fapt cu anionul resorcinei.



(IV) moleculă nesupusă reacției

(V) atac în poziția *meta*

(VI) atac în poziția *para*

Apropierea ionului hidroxil de nucleul benzenic al ionului de resorcină, care are o densitate electronică mărită (IV) este îngreunată. Deosebit de îngreunată este apropierea de atomii de carbon din pozițiile *orto* și *para*.

La atacul ionului hidroxil asupra poziției *o* și *p* apare starea de tranziție (VI), a cărei realizare necesită un consum de energie mai mare decît la atacul asupra poziției *m* (V), deoarece în starea (VI) repartiția sarcinilor efective este nefavorabilă (ambii atomi de oxigen și atomii de carbon legați de ei au sarcini de același semn).

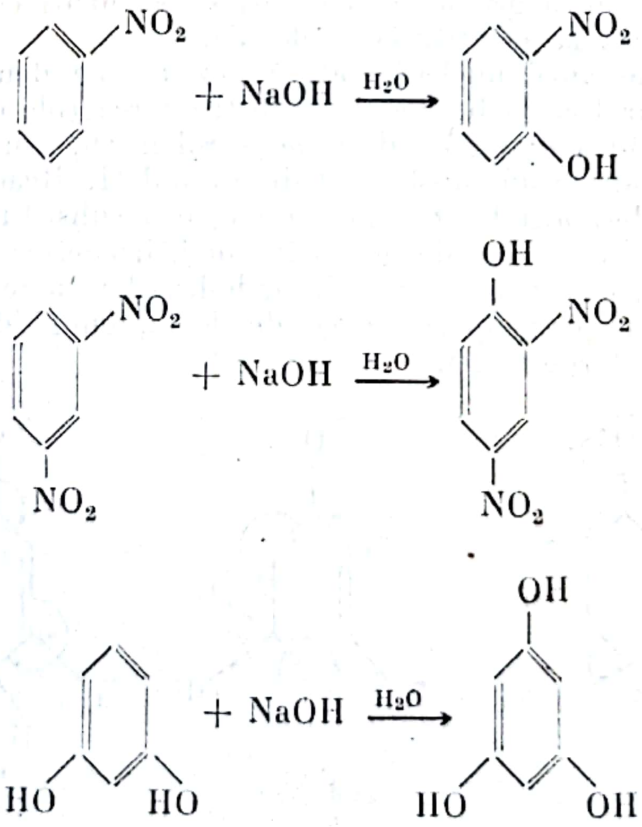
Prin urmare, atît influența factorilor statici, cît și a celor dinamici duce la substituția *meta*, atunci cînd nucleul benzenic conține substituenți donori de electroni (HO, NH_2 etc.).

Soarta atomului de hidrogen substituit este diferită și depinde de caracterul concret al reacției. De multe ori eliminarea lui se datorește prezenței unor molecule acceptoare de electroni (de ex. a oxigenului), iar alteori el se elimină sub formă de hidrogen molecular, sau de hidrură metalică (adică sub formă de H^-).

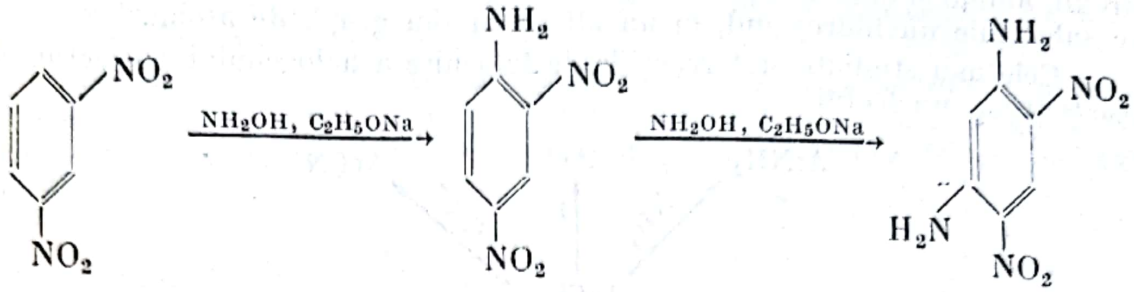
Deoarece din punct de vedere practic reacțiile de substituție nucleofilă sînt mult mai puțin importante decît reacțiile de substituție electrofilă, ele au fost incomparabil mai puțin studiate. Din punct de vedere teoretic ele sînt însă tot atît de importante.

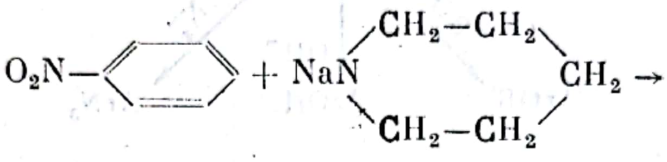
Mai jos se dau exemple de reacții de substituție nucleofilă.

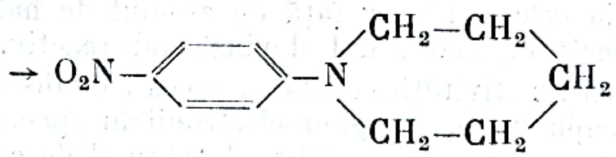
Reacții de hidroxilare

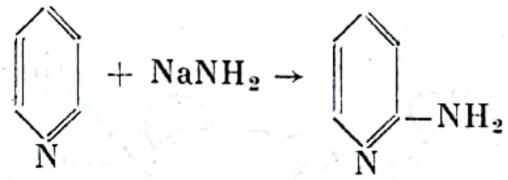


Reacții de aminare și amidare

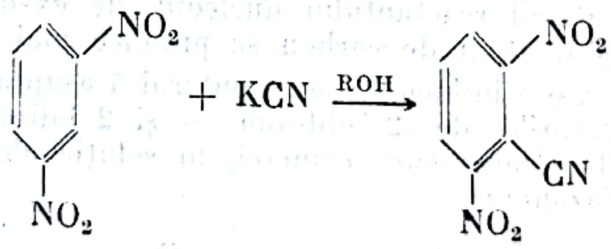


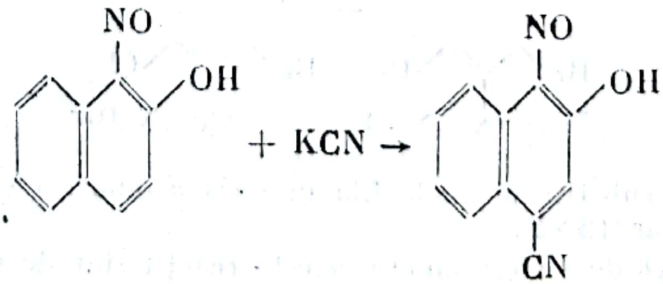






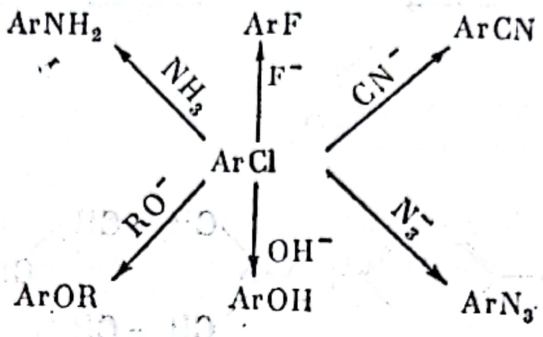
Reacții de cianurare





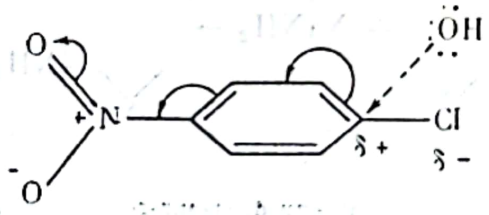
Pe lîngă reacțiile de substituție nucleofilă a hidrogenului cu grupe hidroxil, amino și cian se cunoaște un număr destul de mare de reacții în care se substituie nu hidrogenul, ci un alt atom sau grupă de atomi.

Cele mai studiate sînt reacțiile de înlocuire a halogenului sub acțiunea reactanților nucleofili



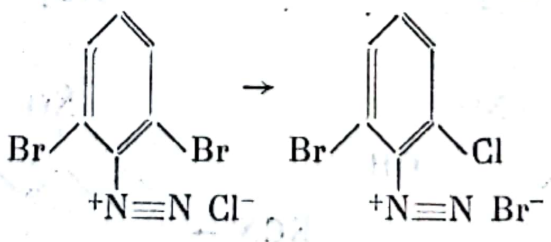
De obicei reacțiile de acest tip se produc numai în condiții energice, dar dacă în poziția *orto* sau *para* față de atomul de halogen există grupe atrăgătoare de electroni, halogenul devine mai reactiv.

Cauza creșterii reactivității constă în aceea că substituentul de ordinul II, de exemplu grupa nitro, atrăgînd electronii în special de la atomii de carbon din *o* și *p* mărește sarcina pozitivă la atomul de carbon legat de halogen.



Ca urmare, atacul reactantului nucleofil, de exemplu al ionului hidroxil asupra acestui atom de carbon se produce mai ușor.

Grupa diazo are o influență foarte puternică asupra reactivității halogenului. Astfel, clorurile de 2,4-dibrom — și 2,6-dibromfenildiazoniu se transformă chiar la temperatura camerei, în soluție alcoolică, în bromuri de clorbromfenildiazoniu :



Reacția de substituție nucleofilă în seria aromatică este de obicei un proces bimolecular (SN2).

a) din punct de vedere cinetic aceste reacții sînt de ordinul II;

b) substituția se produce mai repede sub acțiunea reactanților nucleofili mai puternici;

c) substituenții atrăgători de electroni așezați în poziția *orto* sau *para* accelerează reacția.

Se cunosc cazuri cînd reacțiile de substituție nucleofilă se produc, probabil, după mecanismul unimolecular (SN1). Din această categorie de reacții face parte, de exemplu, descompunerea cationilor de arildiazoniu în apă

$$Ar-\overset{+}{N}\equiv N \xrightarrow{\text{încet}} Ar^+ + N_2$$

$$Ar^+ + HOH \xrightarrow{\text{repede}} Ar-OH + H^+$$

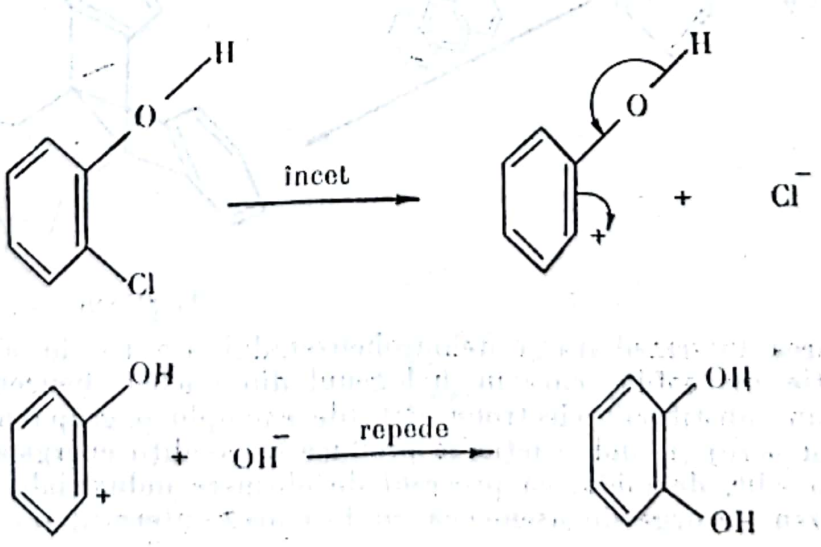
Din punct de vedere cinetic aceste reacții sînt de ordinul I și viteza lor nu depinde de natura anionului care însoțește cationul de diazoniu.

După mecanismul unimolecular se produce, probabil, și hidroliza alcalină a clorbenzenului [33]. Viteza de hidroliză nu crește cu concentrația hidroxidului de sodiu. Hidroliza cu concentrații echivalente de hidroxid de sodiu și de sodă decurge cu aceeași viteză. Acest proces este o reacție de ordinul I.

Este natural să se presupună că influența substituenților asupra vitezei reacțiilor SN1 și SN2 va fi diferită.

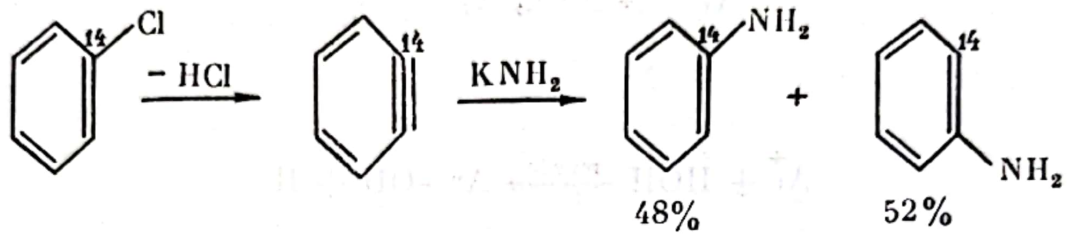
Pe cînd reacția SN2 se produce mai ușor în prezența substituenților electronegativi, reacția SN1 trebuie să se producă mai ușor în prezența substituenților electropozitivi, capabili să anihileze în parte sarcina pozitivă a carbocationului ce se formează, micșorînd astfel energia lui.

Ca exemplu se poate cita hidroliza extrem de ușoară a o- și *p*-clorfenolilor sub acțiunea alcaliilor la 190°C.

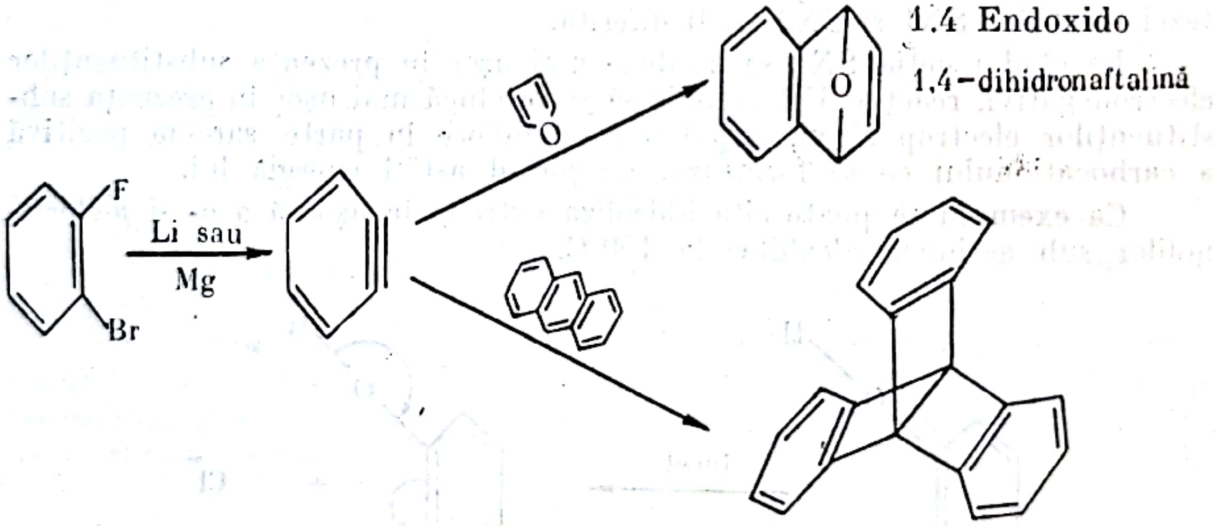


REACȚII DE SUBSTITUȚIE NUCLEOFILĂ CE DECURG CU FORMAREA INTERMEDIARĂ A DEHIDROBENZENULUI (CICLOHEXADIENINEI)

În anul 1959 Roberts și colaboratori [33a] au stabilit că la tratarea clorbenzenului marcat cu C^{14} cu amidură de potasiu se formează în cantități aproximativ egale, aniline marcate în pozițiile 1 și 2. Din cercetarea rezultatelor obținute autorii au ajuns la concluzia că inițial clorbenzenul elimină o moleculă de acid clorhidric, cu formarea dehidrobenzenului (denumit de autori „arină"); acesta adiționează apoi amidură de potasiu la tripla legătură.



Witing, care a emis ipoteza formării intermediare a dehidrobenzenului încă din 1940 [33d], a descoperit ulterior o serie de reacții interesante care se pot considera într-un anumit sens ca reacții de identificare a dehidrobenzenului. Astfel, la interacțiunea *o*-fluorbenzenului cu litiu sau cu magneziu în prezența furanului se formează un aduct al dehidrobenzenului cu furanul, și anume 1,4-endoxido-1,4-dihidronaftalina [33e]. În prezența antracenului se formează tripticen [33f].

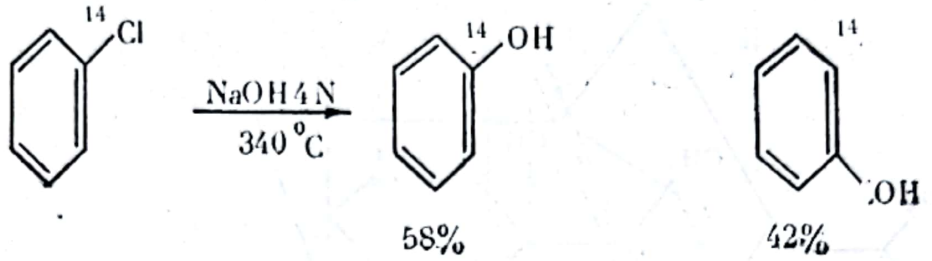


Tripticen

Formarea intermediară a dehidrobenzenului are loc în acele reacții de substituție nucleofilă, care în halogenul din nucleul benzenic nu este activat de un substituent electronegativ (de exemplu o grupă nitro în poziția *orto* sau *para*) și cînd reacția se produce în condiții energice.

S-a dovedit, de pildă, că procesul de obținere industrială a fenolului din clorbenzen decurge de asemenea cu formarea intermediară a dehidro-

benzenului [33g], [33h]. Aceasta rezultă, printre altele, din cercetarea reacției clorbenzenului marcat cu C^{14} [33h]



58% 42%

Toți cei trei clortolueni izomeri se transformă la hidroliză într-un amestec de crezoli, având aceeași compoziție [33i]. Evident că și în acest caz reacția decurge printr-un produs intermediar comun — dehidrotoluenul.

Formarea intermediară a compușilor de tipul dehidrobenzenului explică de ce la hidroliza alcalină a *o*, *m* și *p*-clorfenolilor izomeri se formează în toate cazurile exclusiv resorcină. Probabil că în același mod se transformă în resorcină și acizii *m*- și *p*-benzensulfonici la topire alcalină.

Trebuie avut în vedere că pînă în prezent nu s-a reușit nici izolarea dehidrobenzenului și nici obținerea unei dovezi directe asupra existenței lui cu ajutorul metodelor fizice.

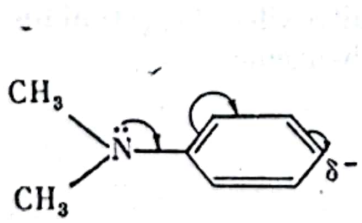
Toate dovezile sînt deocamdată indirecte.

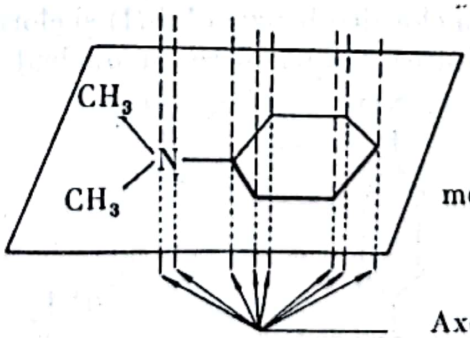
ORIENTAREA ÎN NUCLEUL BENZENIC ȘI PLANARITATEA MOLECULEI

S-a arătat mai sus (v. p. 385) că una din particularitățile structurii moleculei aromatice este planaritatea ei; deci axele electronilor π sînt paralele.

Existența planarității este o condiție obligatorie pentru manifestarea influenței substituenților posedînd electroni *p* asupra orientării în reacțiile de substituție electrofilă și nucleofilă a nucleului benzenic *).

Se cunoaște, de exemplu, reactivitatea pronunțată a poziției *para* din dimetilanilină față de reactanții electrofili



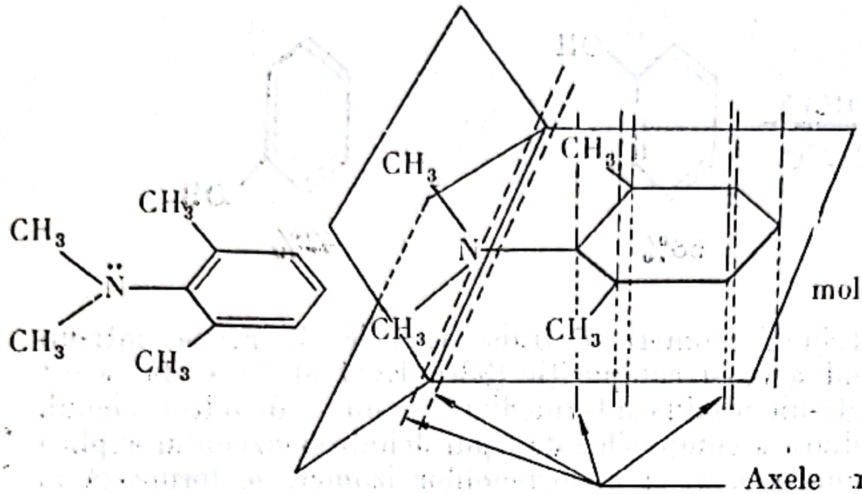


molecula este coplanară

Axele norilor electronilor *p* sînt paralele

*) Pentru substituția radicalică problema nu a fost studiată.

Dacă însă în poziția *orto* față de grupa dimetilamino se introduc două grupe metil, dimetilxilidina formată nu mai reacționează cu acidul azotos, cu diazoderivații sau cu aldehidele



molecula nu este coplanară

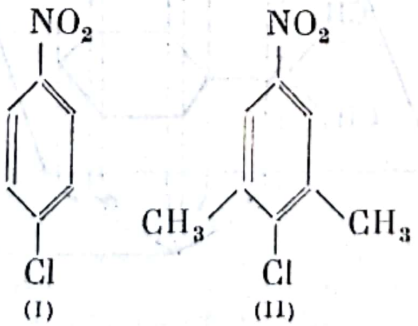
Axele norilor electronilor *p* nu mai sînt paralele

Motivul constă în aceea că în molecula plană de dimetilanilină nimic nu împiedică axele norilor electronilor *p* ai azotului să se aşeze paralel cu axele norilor electronilor π ai nucleului benzenic. În molecula de dimetilxilidină, grupele metil din pozițiile *orto* împiedică planaritatea moleculei și deci și orientarea paralelă a axelor electronilor *p* ai azotului față de axele electronilor π ai nucleului benzenic. Puterea de orientare a grupei dimetilamină se anihilează și nucleul benzenic nu mai poate lua parte la reacții de nitrozare, cuplare, și alte reacții asemănătoare, la fel ca și benzenul nesubstituit.

Se știe că atomul de clor din nucleul benzenic are mobilitatea redusă în reacțiile de substituție nucleofilă și că grupa nitro din poziția *o* sau *p* mărește această mobilitate.

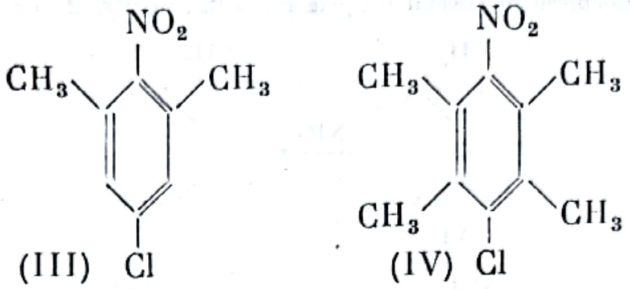
Împiedicările sterice, care distrug planaritatea și exclud acțiunea grupei nitro pot modifica în mod simțitor această stare de lucruri.

Astfel, în molecula clornitrobenzenului (I) și clornitroxilenului (II) nimic nu împiedică coplanaritatea grupei nitro cu nucleul benzenic



Datorită influenței grupei nitro clorul este mobil în ambii compuși.

În clornitroxilenul izomer (III) și în clornitroduren (IV) grupa nitro iese din planul nucleului benzenic, din cauza celor două grupe metil vecine

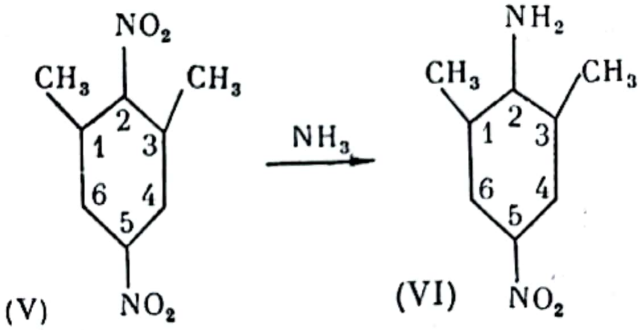


(III) (IV)

În aceste cazuri influența grupei nitro nu se manifestă și clorul devine tot atît de puțin mobil, ca în clorbenzen.

Distrugerea planarității moleculei din cauza împiedicărilor sterice și, în legătură cu aceasta, excluderea influenței substituenților, duce în unele cazuri la rezultate foarte interesante care la prima vedere par anormale.

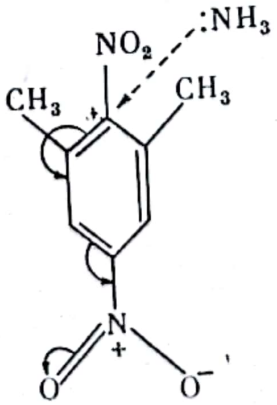
Astfel, de exemplu, la încălzirea 2,5-dinitro-*m*-xilenului (V) în tub închis, cu amoniac apos grupa nitro din poziția 2 se înlocuiește cu grupa amino, cu formare de nitroxilidină (VI)



(V) (VI)

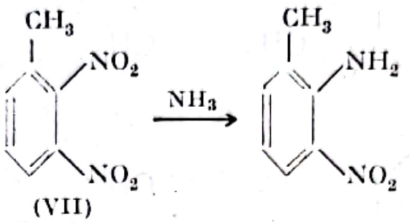
S-ar părea că ar trebui să se substituie grupa nitro din poziția 5, deoarece grupa nitro din poziția 2 este împiedicată steric de cele două grupe metil din poziția *orto*. Pe lîngă aceasta, grupele metil trebuie să aibă o acțiune dezactivantă asupra poziției *orto* în substituția nucleofilă.

Dacă însă se ține seama că grupa nitro din poziția 5 se găsește în planul nucleului benzenic, pe cînd grupa nitro din poziția 2 iese din acest plan, totul devine clar. Influența acestei grupe se exclude, pe cînd grupa nitro din poziția 5 activează substituția în poziția *para*, inducînd o sarcină pozitivă la atomul de carbon din *para*

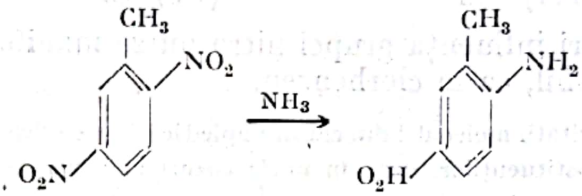


Din această cauză substituția nucleofilă se produce în poziția 2.

Din motive analoge, la tratarea 2,3-dinitrotoluenului (VII) și 2,5-dinitrotoluenului (VIII), cu amoniac apos se înlocuiesc în special grupele nitro din poziția 2



(VII)



(VIII)

În ambele reacții grupa ce se substituie se găsește în poziția *orto* sau *para* față de grupa nitro mai puțin împiedicată steric pentru a putea fi coplanară cu nucleul benzenic.

CAPITOLUL IX

TRANSPOZIȚII MOLECULARE

În marea majoritate a cazurilor, în reacțiile organice sînt atacate și suferă modificări numai anumite porțiuni ale moleculelor ce reacționează. Din această cauză, grupele de atomi, radicalii, trec netransformați dintr-o moleculă într-alta, așa cum se întîmplă în cazul atomilor elementelor.

Acest fenomen, observat încă de pe vremea teoriei radicalilor, a avut și are o importanță imensă în stabilirea structurii moleculelor cu ajutorul metodelor chimice. Astăzi se cunoaște însă un număr destul de mare de reacții în care se produce modificarea structurii porțiunilor din molecule, care nu sînt angajate direct în aceste reacții chimice.

Aceste reacții se numesc *transpoziții moleculare.*

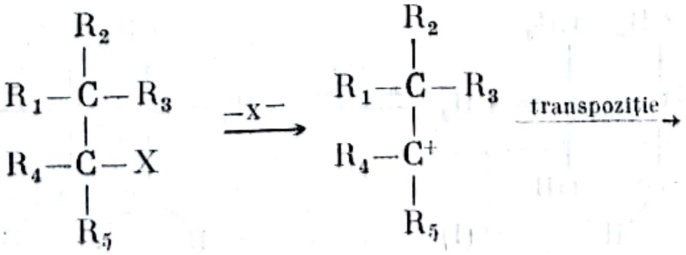
TRANSPOZIȚII ÎN SERIA ALIFATICĂ

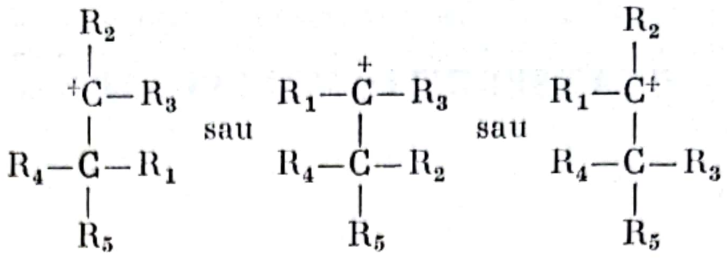
TRANSPOZIȚII NUCLEOFILE ÎN SERIA ALIFATICĂ

Din transpozițiile nucleofile (sau anionotropice) fac parte transpozițiile în care se produce migrarea unor grupe cu exces de electroni la un atom care poartă o sarcină pozitivă.

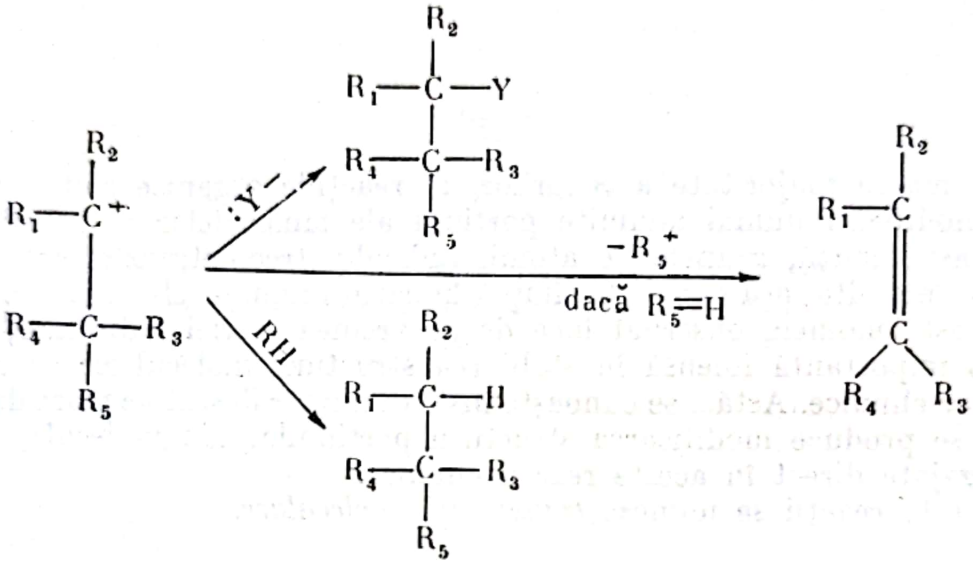
În acest paragraf se vor cerceta transpozițiile nucleofile în seria alifatică și transpozițiile nucleofile ale compușilor nesaturați și aromatici, în care dublele legături nu joacă un rol determinant.

Transpozițiile nucleofile alifatice se produc după următoarea schemă generală:

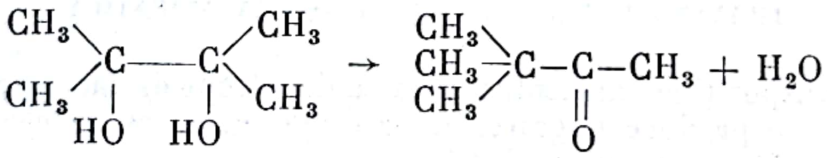




Carbocationul format reacționează mai departe, de exemplu

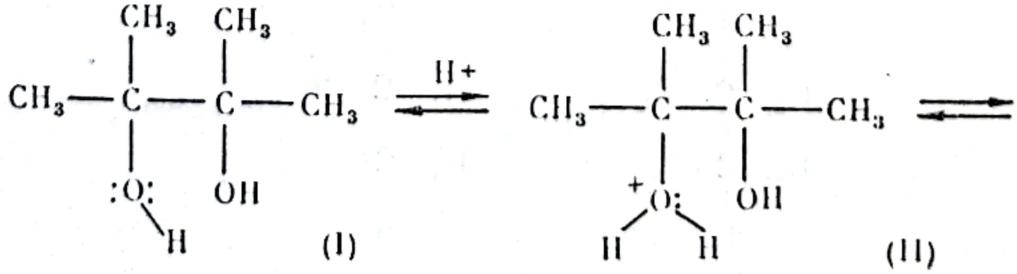


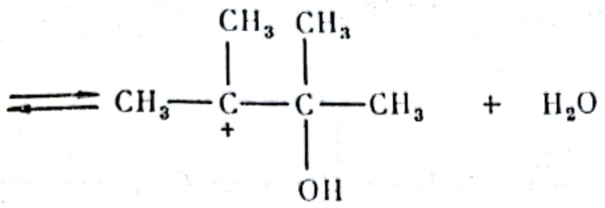
Transpoziția pinacolică (I). Sub acțiunea acizilor minerali, a clorurilor acide, a clorurii de zinc și a altor reactanți electrofili asupra alcoolilor diterțiari, *pinacolii*, aceștia elimină apă, cu formare de cetone, *pinacone*



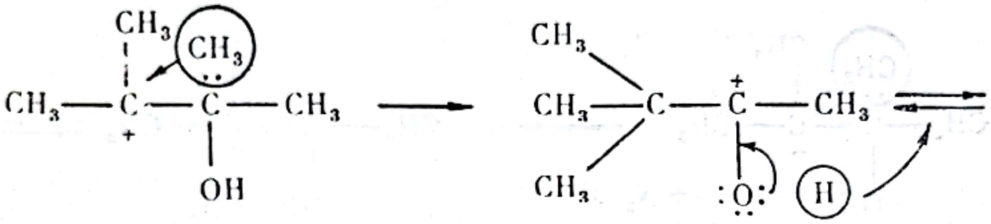
Această reacție, descoperită de A. M. Butlerov [2] se numește *transpoziție pinacolică.*

În conformitate cu schema generală a transpozițiilor nucleofile în sistemele saturate, mecanismul transpoziției pinacolice poate fi reprezentat în modul următor

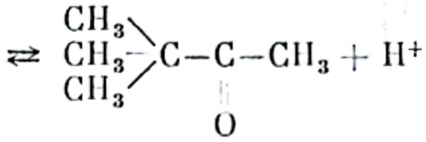




(III)



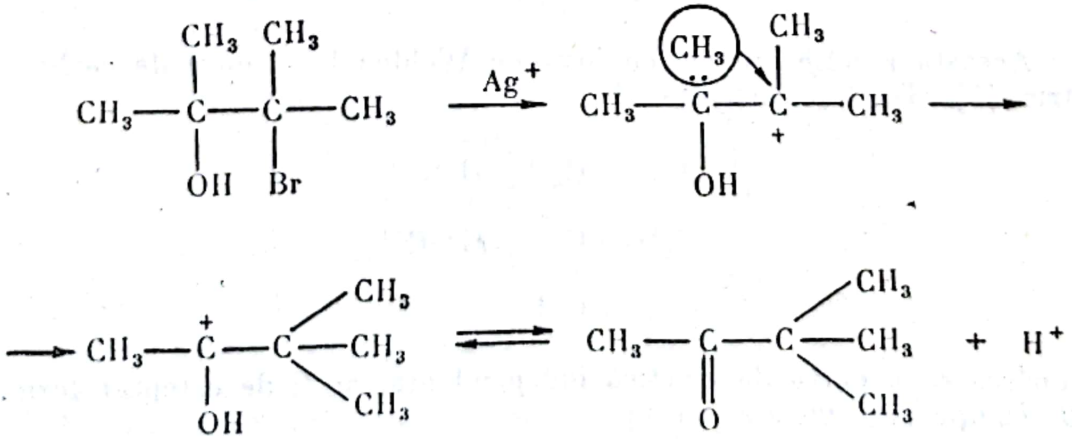
(IV)



Evident că în conformitate cu această schemă, etapa determinantă a reacției este formarea carbocationului intermediar (III).

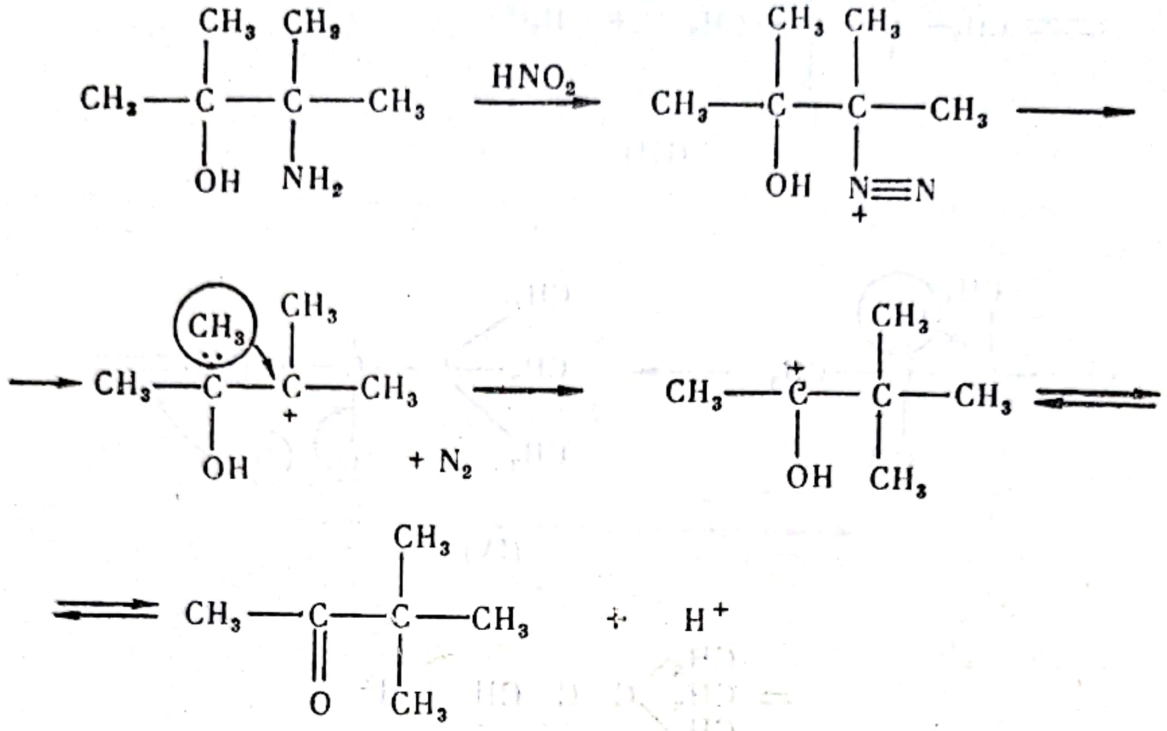
Dacă această schemă este adevărată, atunci și alte reacții în care este posibilă formarea aceluiași carbocation ar trebui să decurgă cu formare de pinaconă. Experiența confirmă această ipoteză.

Astfel, pinacona se formează sub acțiunea oxidului de argint sau a azotatului de argint asupra bromhidrinei pinacolului [3]



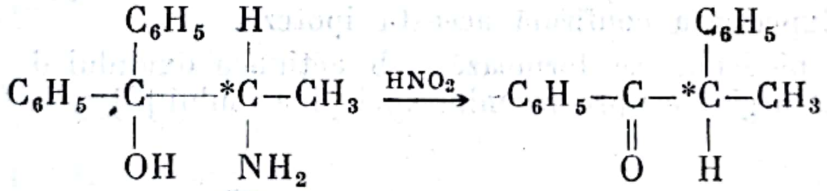
Scanned with OKEN Scanner

O transformare analogă suferă 2,3-dimetil-3-amino-2-butanolul sub acțiunea acidului azotos [4]

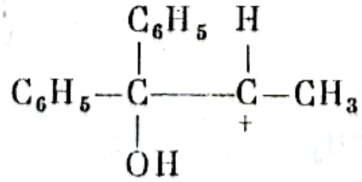


În schemele de mai sus transpoziția pinacolică este reprezentată ca o totalitate de stadii discrete. În realitate însă, ea este probabil un proces continuu.

Aceasta se confirmă, de exemplu, prin rezultatele cercetării stereochimice a următoarei transpoziții pinacolice

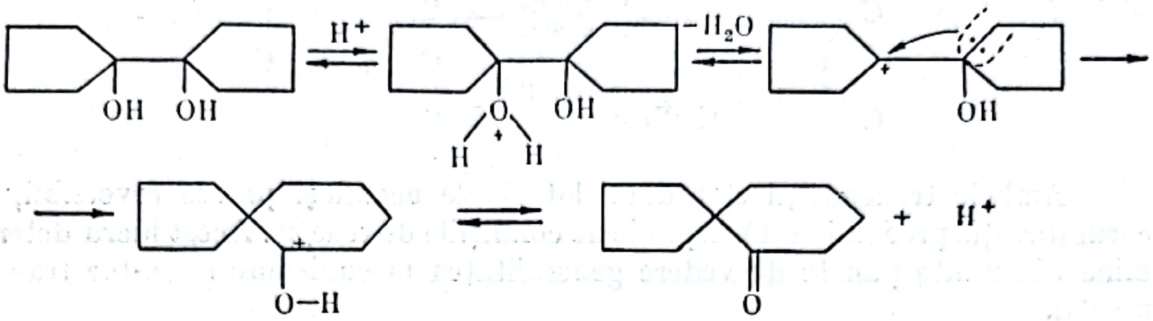


Această reacție are loc cu inversie Walden la atomul de carbon asimetric [5]. Dacă carbocationul

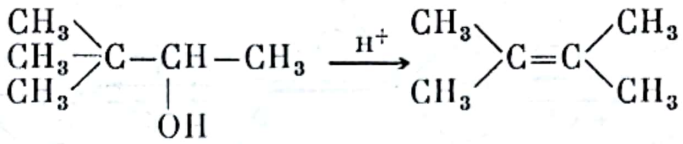


ar apărea ca o particulă cinetică independentă, ar fi de așteptat formarea unui compus racemic.

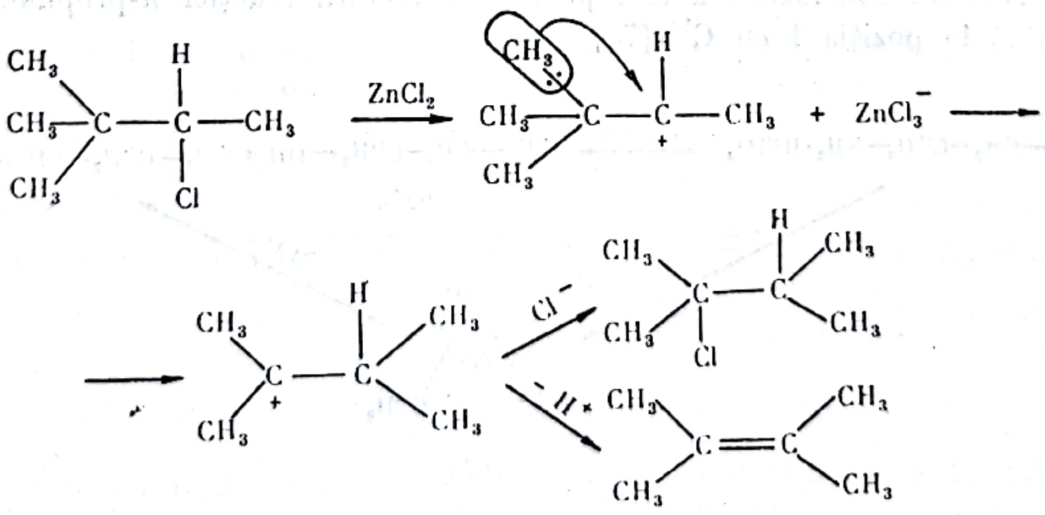
Un exemplu curios de transpoziție pinacolică este transformarea pinacolilor ciclici în cetone din seria spiranică [6]



Transpoziția retropinacolică. La încălzirea alcoolului pinacolic cu acid oxalic anhidru, se formează alături de alți produși de reacție tetrametiletilenă [7]

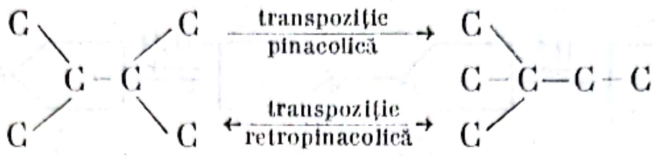


Această reacție este unul din exemplele de transpoziție retropinacolică, care au loc după un mecanism perfect analog cu mecanismul transpoziției pinacolice. Transpoziția retropinacolică se observă și la derivații halogenați corespunzători sub acțiunea clorurii de zinc, de exemplu



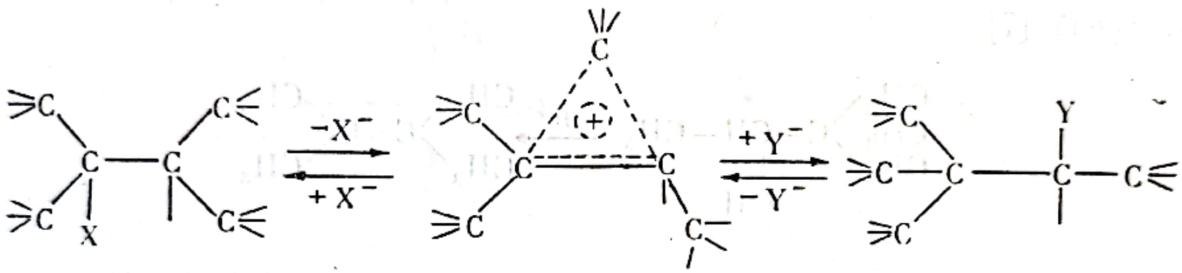
Formarea olefinelor se constată în special la transpoziția alcoolilor.

După cum se vede, în transpoziţia pinacolică şi retropinacolică, modificarea scheletului moleculelor ce reacţionează este diametral opusă



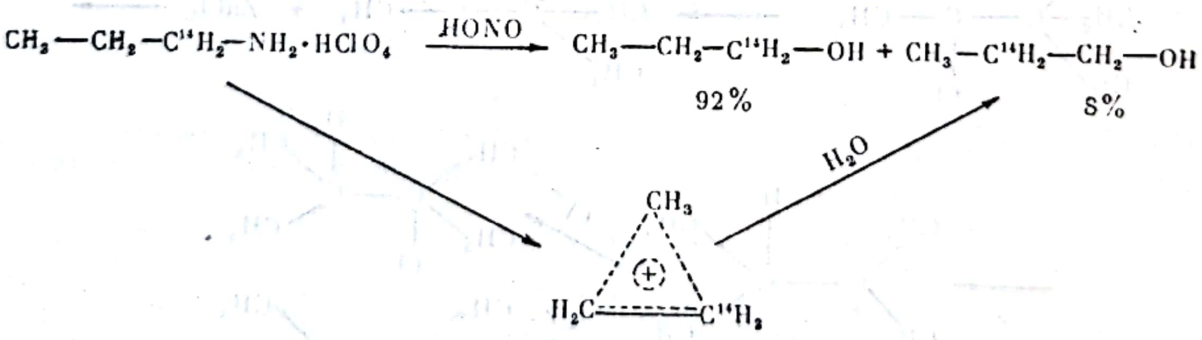
Ambele transpoziţii sînt două laturi ale aceluiaşi proces reversibil, a cărui direcţie predominantă depinde de condiţiile de reacţie. Acest lucru determină din multe puncte de vedere generalitatea mecanismului acestor transpoziţii.

De exemplu, ambele transpoziţii decurg cu formarea aceluiaşi cation neclasic (A)



Se consideră, că cea mai simplă transpoziţie pinacolică, avînd loc cu formarea intermediară a celui mai simplu cation neclasic se produce în reacţia percloratului *n*-propilaminei cu acidul azotos.

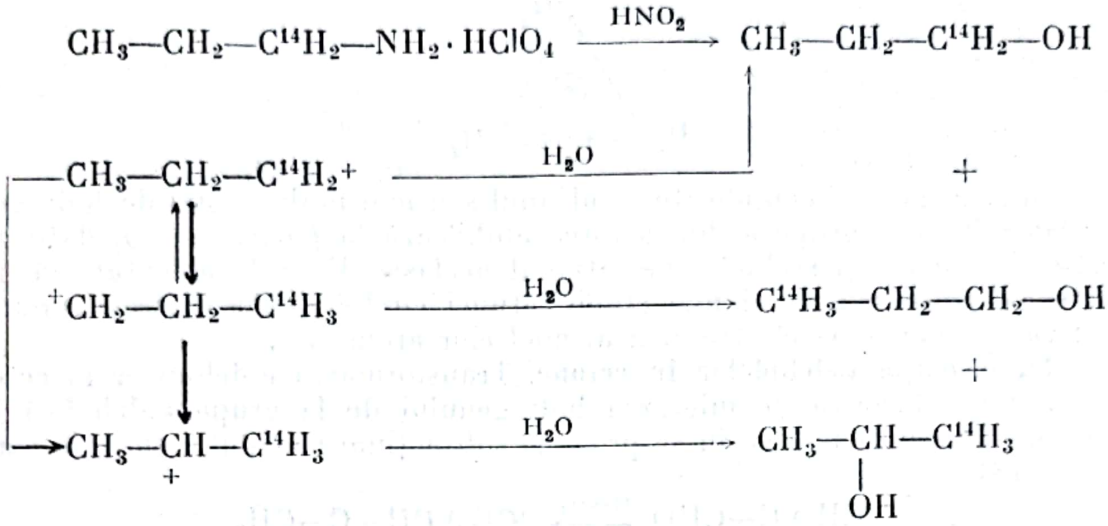
Această concluzie s-a tras pe baza cercetării reacţiei *n*-propilaminei marcată în poziţia 1 cu C^{14} [7a]



(A)

De curînd s-a stabilit însă [7b] că în această reacţie nu se produce transpoziţia scheletului. În realitate se produce izomerizarea cationului propil,

datorită migrării ionului de hidrură din poziția β (alături de migrarea din poziția α)

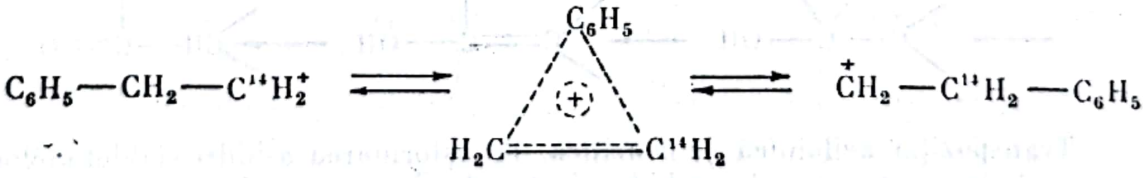


Este interesant că izomerizarea scheletului de tipul transpoziției pinacolice se produce atunci cînd în molecula propilaminei grupa metil se înlocuiește cu un rest aromatic, de exemplu cu grupa fenil.

β-Feniletilamina marcată cu C^{14} la atomul de carbon din poziția β dă în reacția cu acidul azotos un amestec de doi alcooli [7c]

$$C_6H_5-CH_2-C^{14}H_2-NH_2.HClO_4 \xrightarrow{HNO_2} C_6H_5-CH_2-C^{14}H_2OH + C_6H_5-C^{14}H_2-CH_2OH$$

Mecanismul formării celui de-al doilea alcool se poate înțelege, dacă se admite formarea intermediară a unui cation neclasic (C)

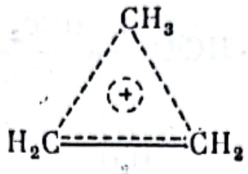


(C)

Acest cation neclasic trebuie să aibă o stabilitate mărită, datorită delocalizării sarcinii pozitive pe seama nucleului benzenic.

Se poate presupune că în cazul cationului *n*-propil migrarea ionului de hidrură din poziția β este preferabilă izomerizării scheletului, deoarece

în acest din urmă caz ar trebui să se formeze cel mai nestabil (și cel mai simplu) cation neclasic, cu delocalizarea minimă a sarcinii pozitive



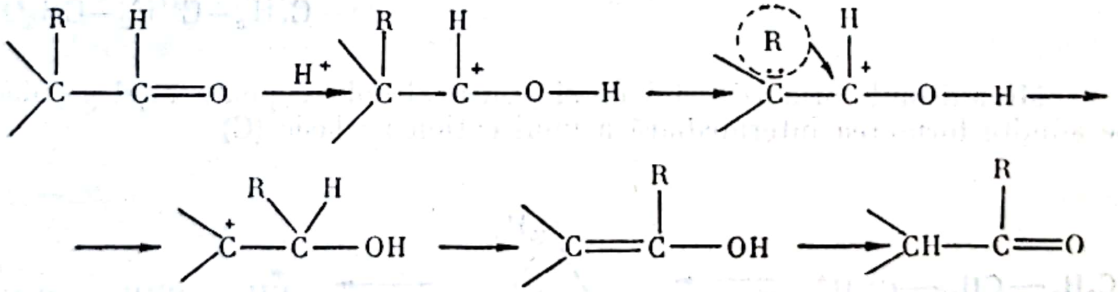
În cazurile mai complicate, cînd unul sau mai mulți atomi de hidrogen sînt înlocuiți prin grupe alchil, acestea anihilează în parte sarcina, datorită efectului inductiv și stabilizează cationul neclasic. Este de așteptat, că un asemenea cation va fi cel mai stabil, atunci cînd la delocalizarea sarcinii pozitive vor participa electronii π ai nucleelor aromatice.

Transpoziția aldehidelor în cetone. Transformarea aldehidelor în cetonele izomere, însoțită de migrarea hidrogenului de la grupa aldehidică la radicalul hidrocarbonat vecin se produce sub acțiunea acidului sulfuric concentrat [8]

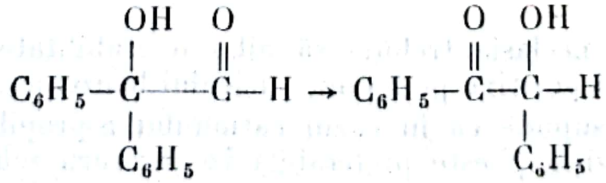
$$(CH_3)_3C-CHO \xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3)_2CH-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

$$(C_6H_5)_2CH-CHO \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5-CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$$

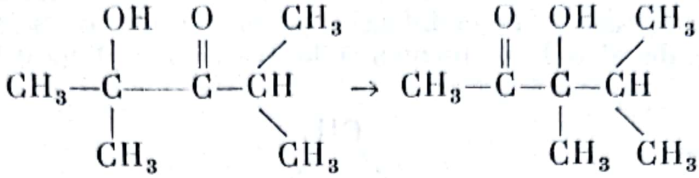
Mecanismul transformării aldehidelor în cetone este probabil asemănător cu mecanismul transpoziției retropinacolice și poate fi reprezentat prin următoarea schemă:



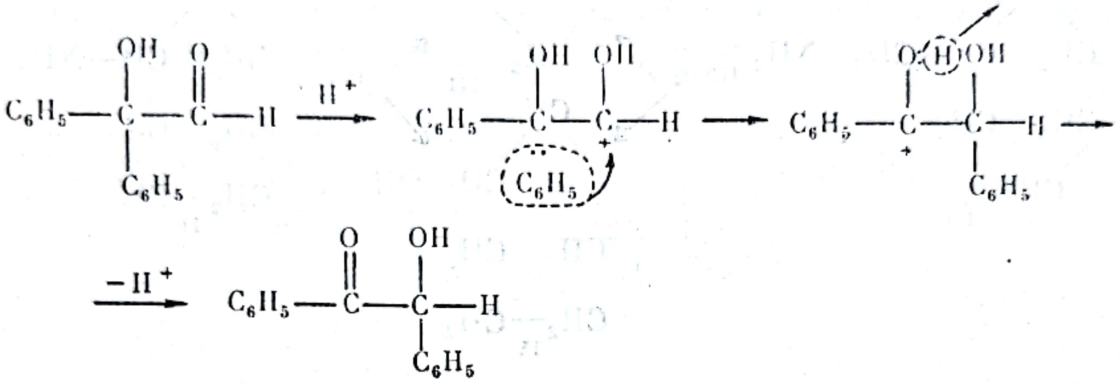
Transpoziția aciloinică și benzilică. Transformarea α-hidroxialdehidelor sau a α-hidroxicetonelor în α-hidroxicetonele izomere sub acțiunea soluției alcoolice de acid sulfuric se numește *transpoziția aciloinică*



sau

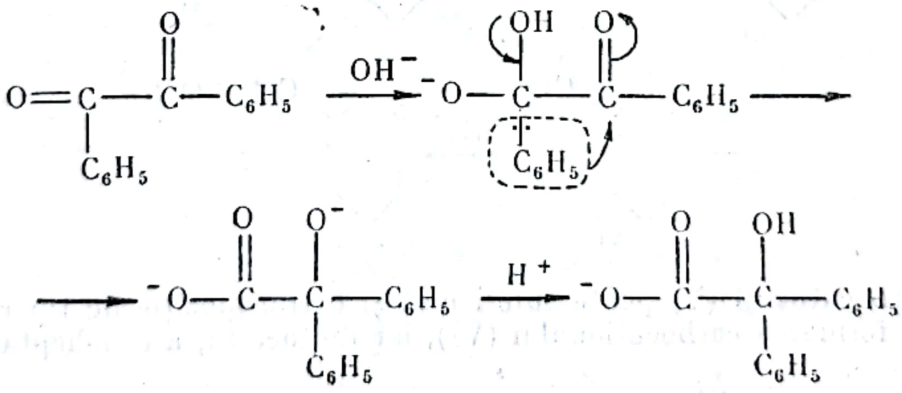


Transpoziția aciloinică se produce probabil după tipul transpoziției retropinacolice, de exemplu



Transformarea benzilului sub acțiunea alcaliilor în acid benzilic, descoperită de Liebig [11] se numește *transpoziție benzilică.*

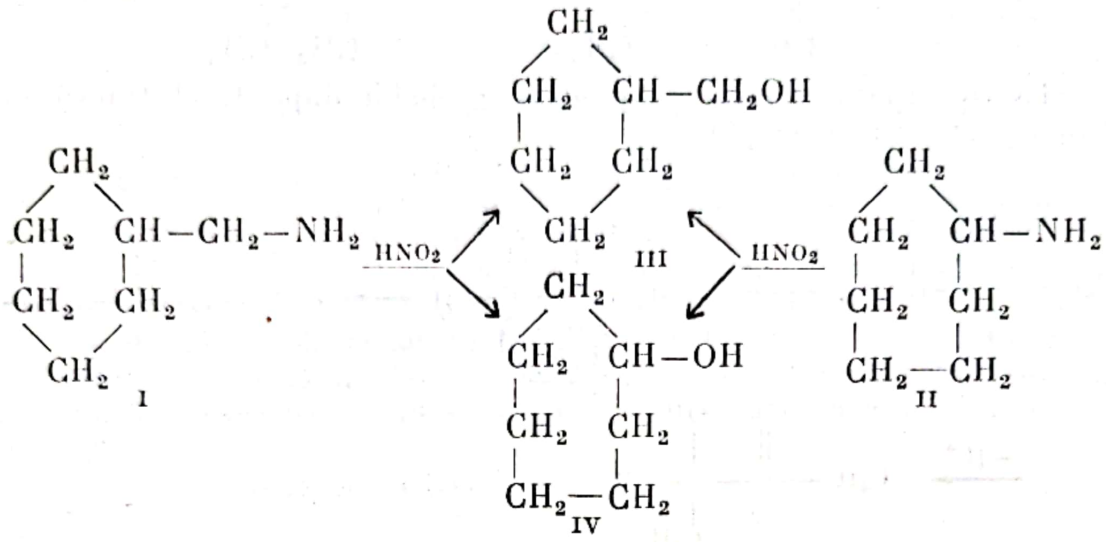
Produsul intermediar de adiție a hidroxidului de potasiu la benzil $C_6H_5COCOC_6H_5.KOH$ a fost izolat. S-a arătat de asemenea că el se poate transpune în sarea de potasiu a acidului benzilic $(C_6H_5)_2C(OH)COOK$. Viteza transpoziției benzilice este proporțională cu produsul concentrațiilor [benzil] $[OH^-]$. Toate aceste fapte concordă cu schema de mai jos a transpoziției benzilice (12)



După cum se vede din schemă, transpoziția benzilică este asemănătoare cu transpoziția aciloinică, dar decurge după tipul transpoziției pinacolice și nu retropinacolice.

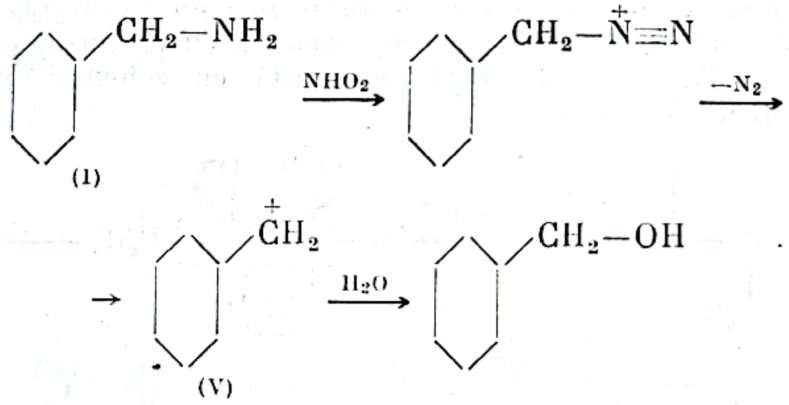
Transpoziția Demianov. Dintre reacțiile de lărgire și îngustare de cicluri, cea mai studiată este transpoziția Demianov [13] care decurge sub acțiunea acidului azotos asupra aminelor alicielice.

De exemplu, la tratarea cu acid azotos a ciclohexilmetil-aminei (I) se formează un amestec de ciclohexil-carbinol (III) și cicloheptanol (IV). Același amestec de alcooli se formează la tratarea cicloheptilaminei cu acid azotos (II)

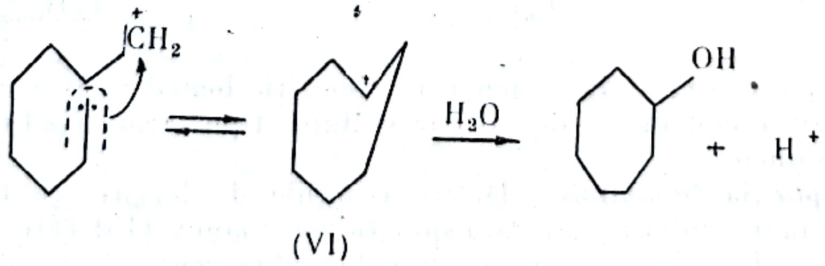


Mecanismul transpoziției Demianov este analog mecanismului transpoziției pinacolice și retropinacolice.

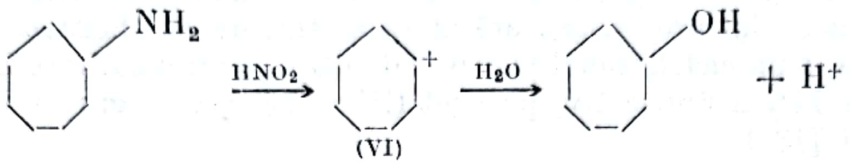
Astfel, formarea ciclohexilcarbinolului sub acțiunea acidului azotos asupra ciclohexilmetilaminei (I) poate fi explicată prin următoarea schemă



Carbocationul (V) poate suferi însă și o transpoziție de tip retropinacolic, cu formarea carbocationului (VI), iar din acesta, a cicloheptanolului

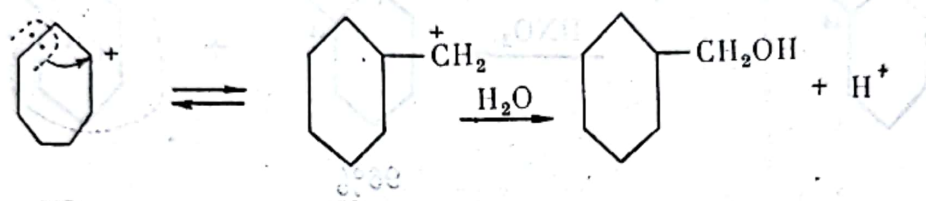


Sub acțiunea acidului azotos asupra cicloheptilaminei se formează carbocationul (VI) care reacționează cu apa, dînd cicloheptanol



(VI)

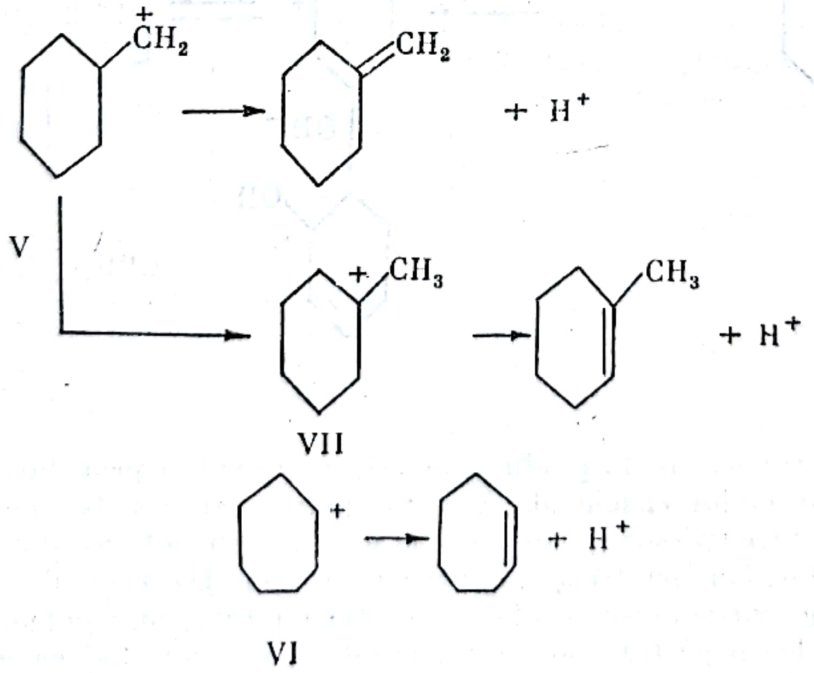
El poate suferi însă și o transpoziție de tip pinacolic, formînd carbocationul (V) care se transformă apoi în ciclohexilcarbinol



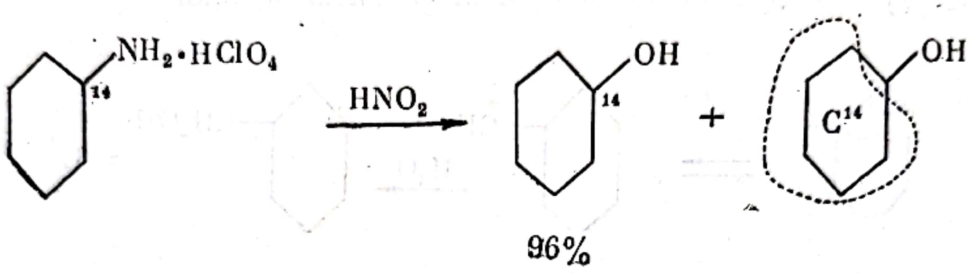
(VI) (V)

Prin urmare, indiferent dacă acidul azotos reacționează cu ciclohexilmetilamina sau cu cicloheptilamina, în amestecul de reacție se stabilește un echilibru între carbocationii (V) și (VI). Din această cauză se formează în ambele cazuri același amestec de alcooli.

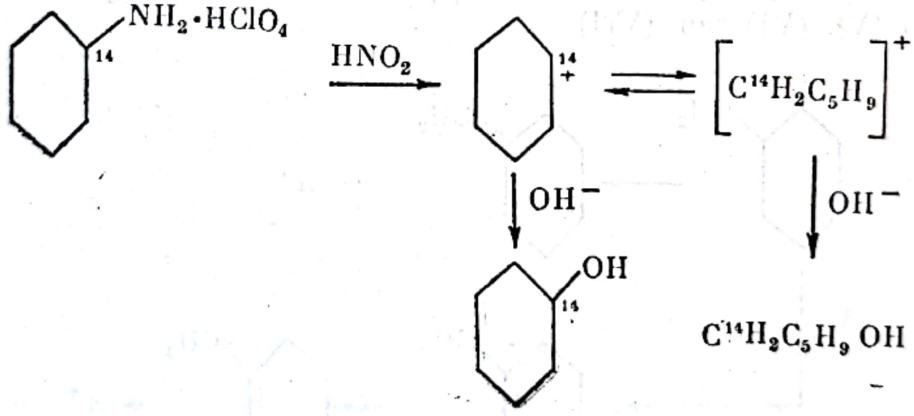
Ca și transpoziția pinacolică și retropinacolică, transpoziția Demianov poate fi însoțită de formare de olefine, prin eliminarea unui proton din carbocationii (V), (VI) sau (VII)



Pe lîngă eliminarea de protoni din carbocationi, mecanismul reacției Demianov se complică și datorită transferului de ioni de hidrură, după cum s-a demonstrat în cazul reacției percloratului ciclohexilaminei marcat cu C^{14} în poziția 1 cu acidul azotos. S-a arătat că alături de ciclohexanolul așteptat se formează și un ciclohexanol în molecula căruia hidroxilul este legat de un atom de carbon neradioactiv, pe cînd C^{14} se găsește în grupele metilenice ale ciclului [13a]



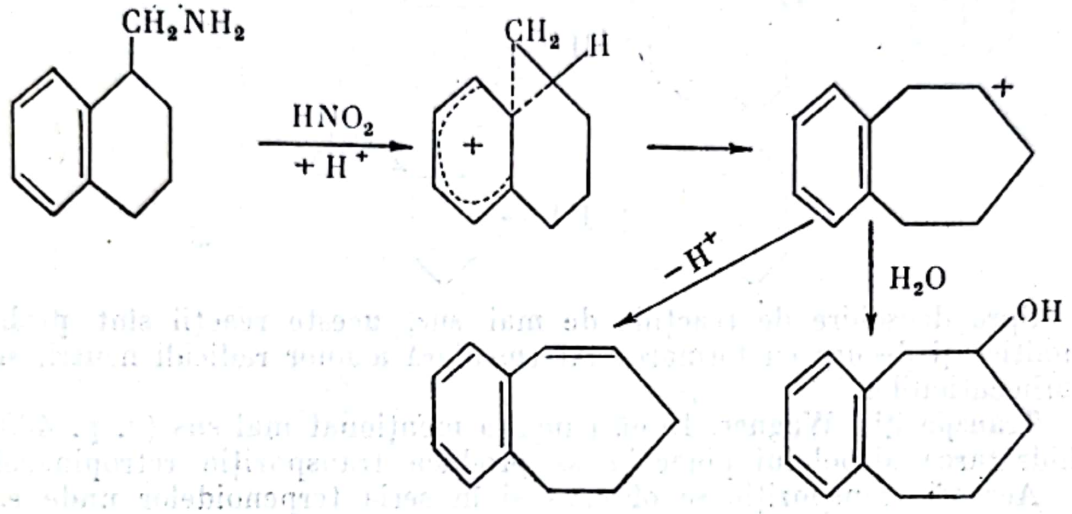
De aici rezultă că ionul de carboniu ciclohexil, format intermediar, se izomerizează prin migrare de ioni de hidrură



Procentul scăzut de produs izomerizat se explică prin durata de viață scurtă a cationului ciclohexil. Această ipoteză își găsește confirmarea în lucrarea lui Streitwieser și Coverdall [13b], care au obținut din percloratul 2-d-*cis*-ciclohexilaminei 94% 2-d-*cis*-ciclohexanol. Dacă ionul de carboniu ciclohexil ar exista în condițiile de reacție un timp mai îndelungat, nu ar putea avea loc o păstrare atît de avansată a configurației geometrice.

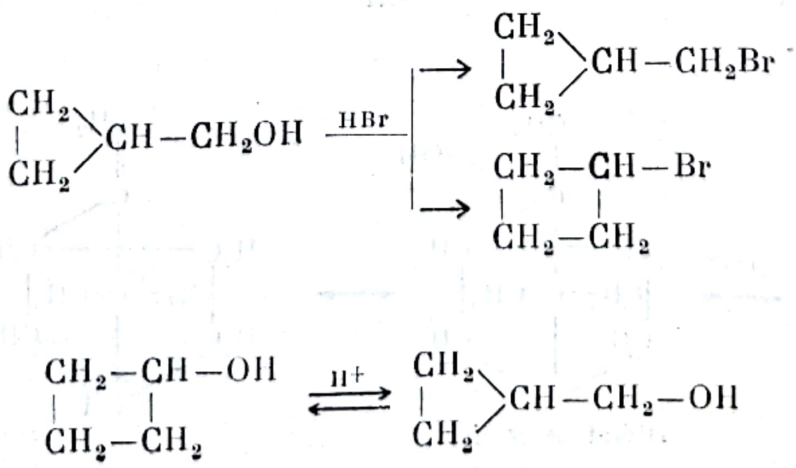
Neniţescu şi colaboratori [13c] au obţinut la tratarea 1-aminometil-1,2,3,4-tetrahidronaftalinei cu acid azotos 1,2-benzociclohepten-4-ol şi 1,2-benzociclohepta-1,3-dienă.

Autorii presupun că reacţia decurge cu formarea intermediară a unui ion neclasic cu punte

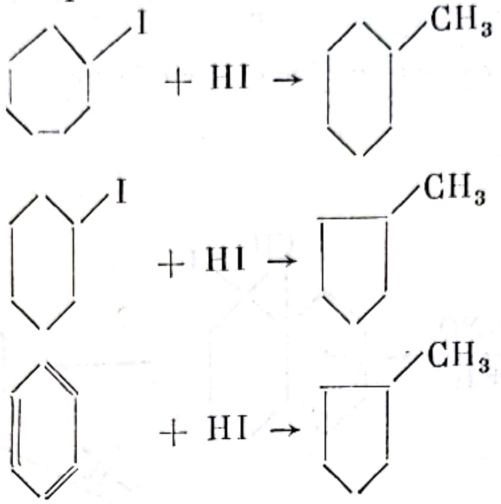


Îngustarea şi lărgirea de cicluri se observă nu numai în reacţiile aminelor cu acidul azotos, dar şi în multe alte cazuri, în care se formează ionii de carboniu corespunzători.

Astfel, N. I. Demianov şi N. M. Kijner au stabilit că la tratarea ciclopropilcarbinolului cu acid bromhidric se formează ciclopropilbrommetan şi bromciclobutan; din ciclobutanol se obţine sub acţiunea unui acid ciclopropilcarbinol [14]



Reducerea iodurilor de cicloalchil [15] și a benzenului [16] cu acid iodhidric la 250—270°C se produce de asemenea cu izomerizarea ciclurilor

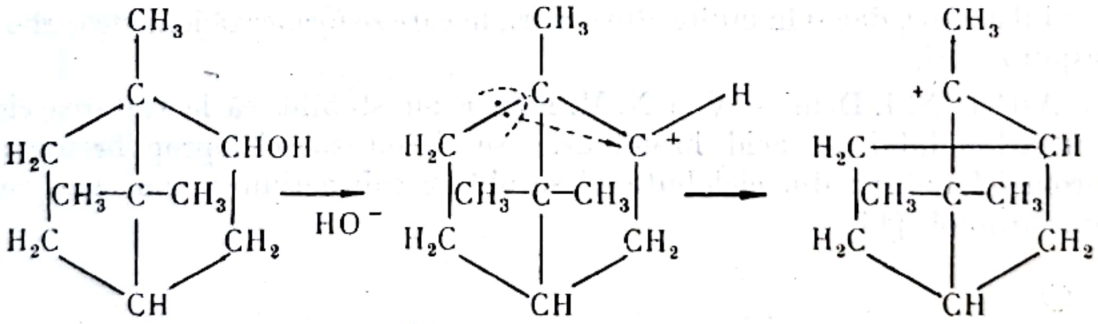


Spre deosebire de reacțiile de mai sus, aceste reacții sînt probabil homolitice și decurg cu formarea intermediară a unor radicali neutri, și nu a carbocationilor.

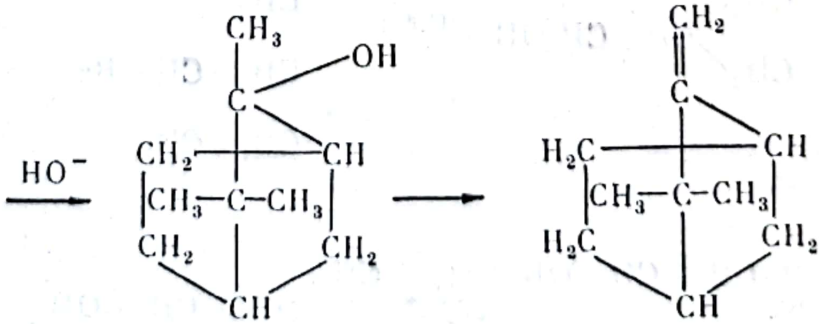
Transpoziția Wagner. După cum s-a menționat mai sus (v. p. 439) la deshidratarea alcoolului pinacolic se produce transpoziție retropinacolică.

Aceeași transpoziție se observă și în seria terpenoidelor unde ea se numește transpoziție Wagner, sau transpoziție Wagner-Meerwein.

Această transpoziție a fost descoperită de E. E. Wagner, la cercetarea transformării borneolului în camfen [17]

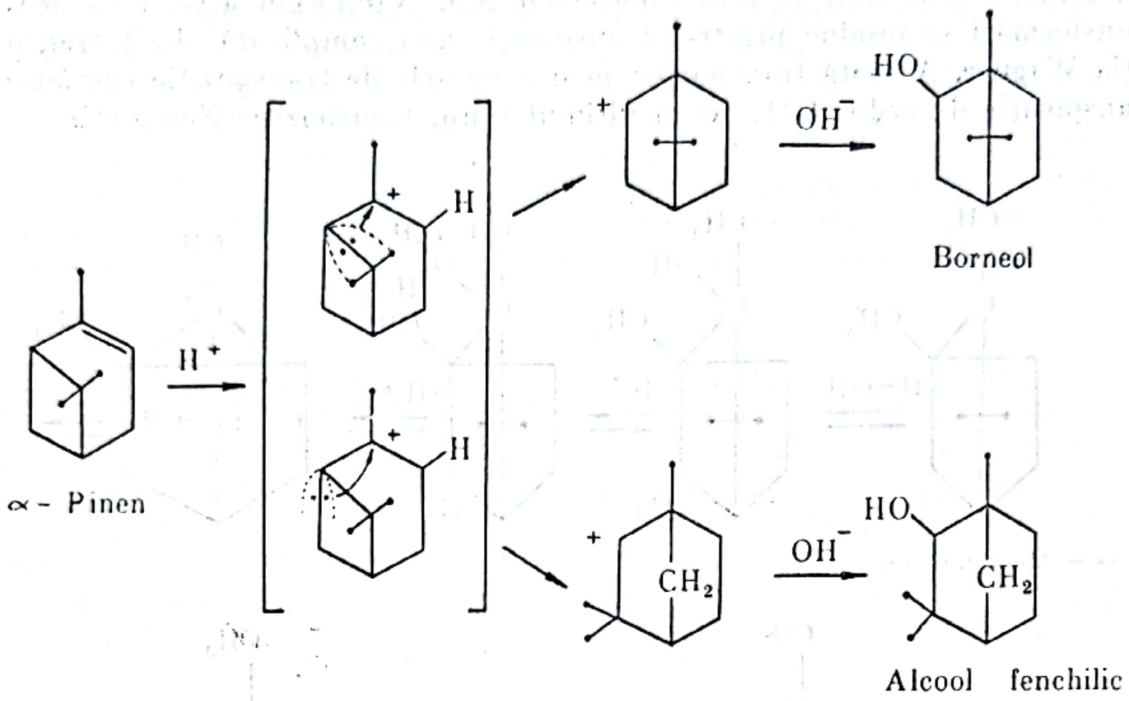


Borneol



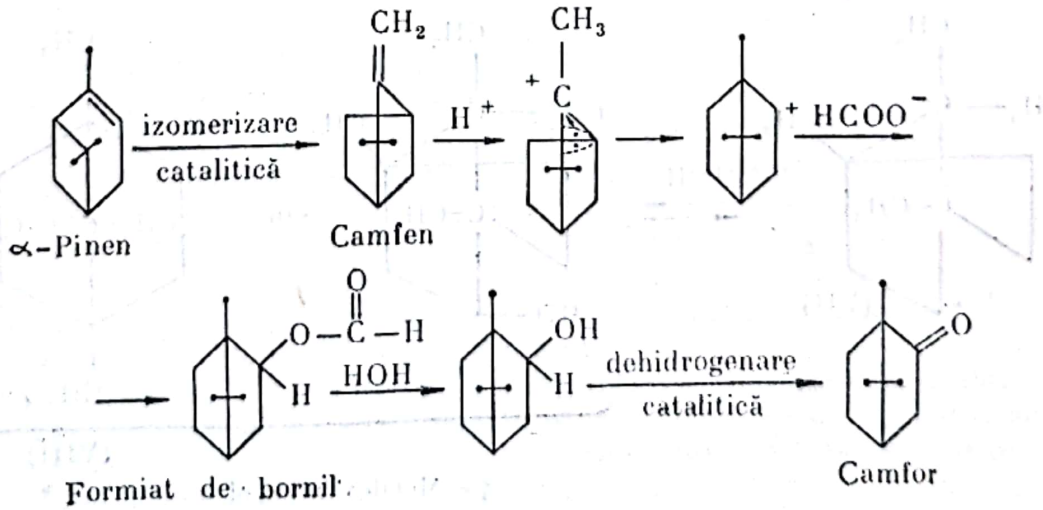
Hidrat de camfen

Un alt exemplu de transpoziție Wagner este transformarea α-pinenului, la hidratare, în borneol și alcool fenchilic [18]



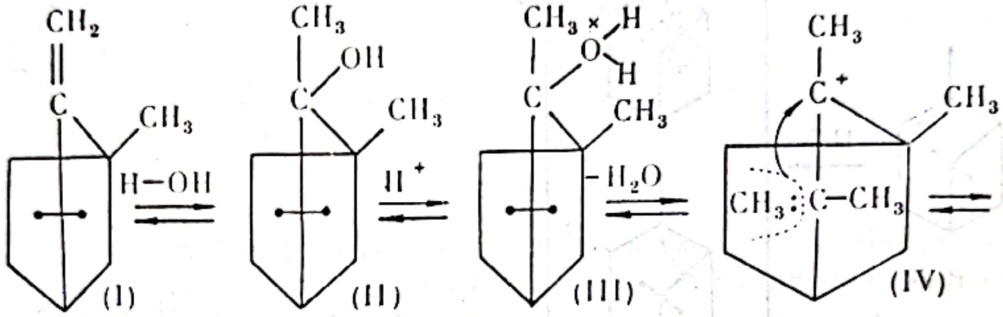
O serie de cercetări importante în domeniul transpoziției Wagner au fost efectuate de Meerwein [19].

După tipul transpoziției Wagner decurg numeroase izomerizări în seria terpenoidelor. Ca o completare la cele spuse mai sus, citățm sinteza industrială a camforului din α-pinen după Tiscenko, în care se produce de asemenea o transpoziție Wagner

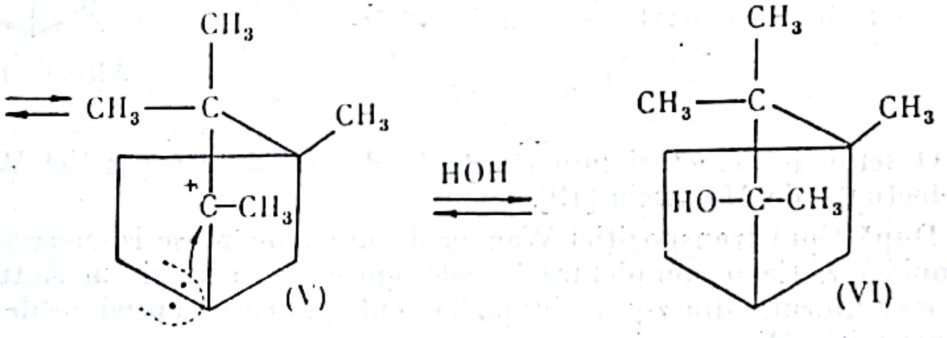


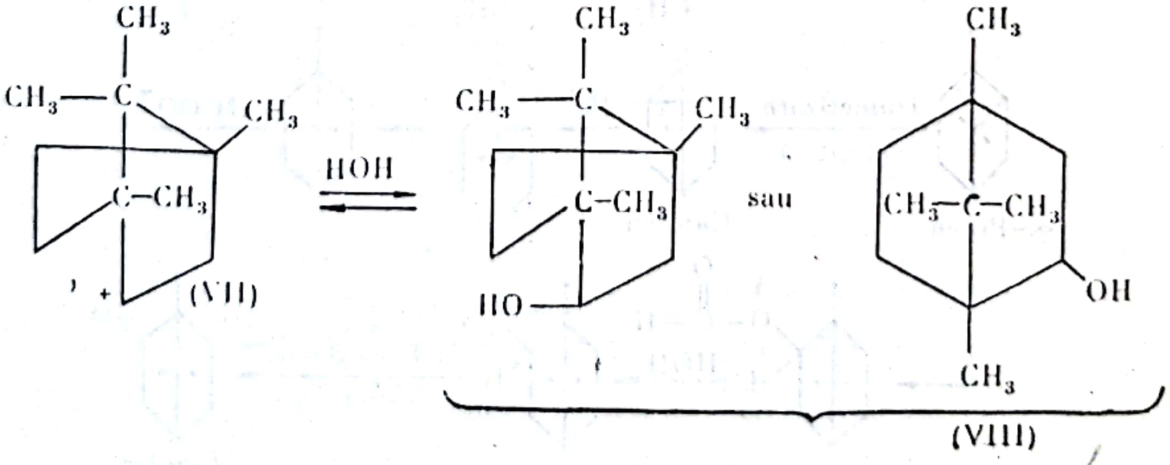
În această sinteză, adiția acidului formic la camfen, ducînd la formiatul de bornil este însoțită la transpoziție Wagner.

Transpoziția Namiotkin [20]. La cercetarea transformărilor reciproce ale α-metilcamfenului și 4-metilborneolul S.S. Namiotkin a găsit că aceste transformări se produc printr-o transpoziție mai complicată decît transpoziția Wagner. Această transpoziție poartă numele de transpoziție camfenică, transpoziție de ordinul II, iar în ultimul timp, transpoziție Namiotkin



α – Metilcamfen

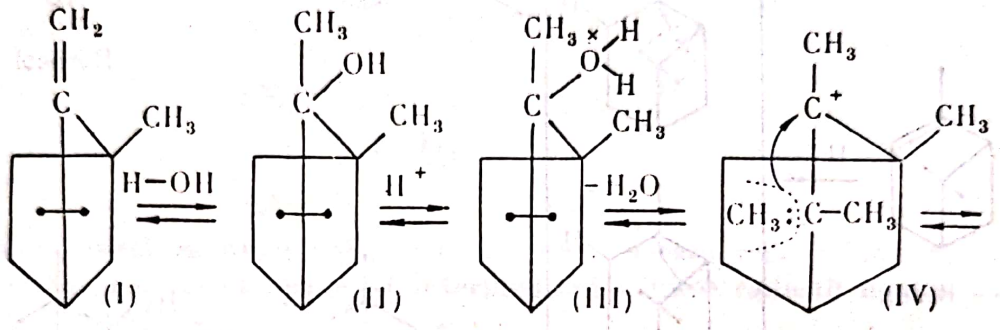




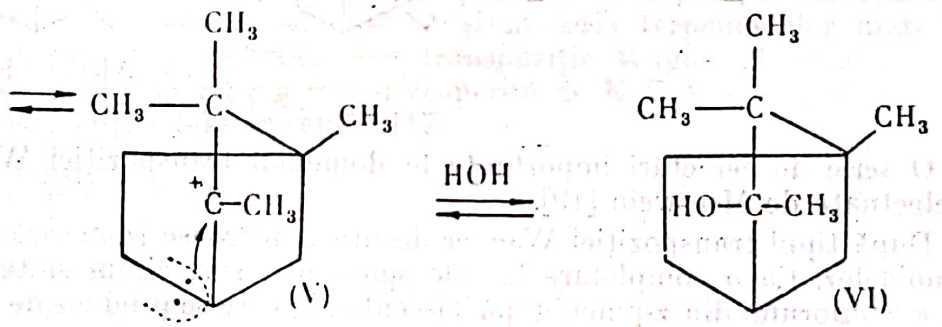
4 – Metilizoborneol

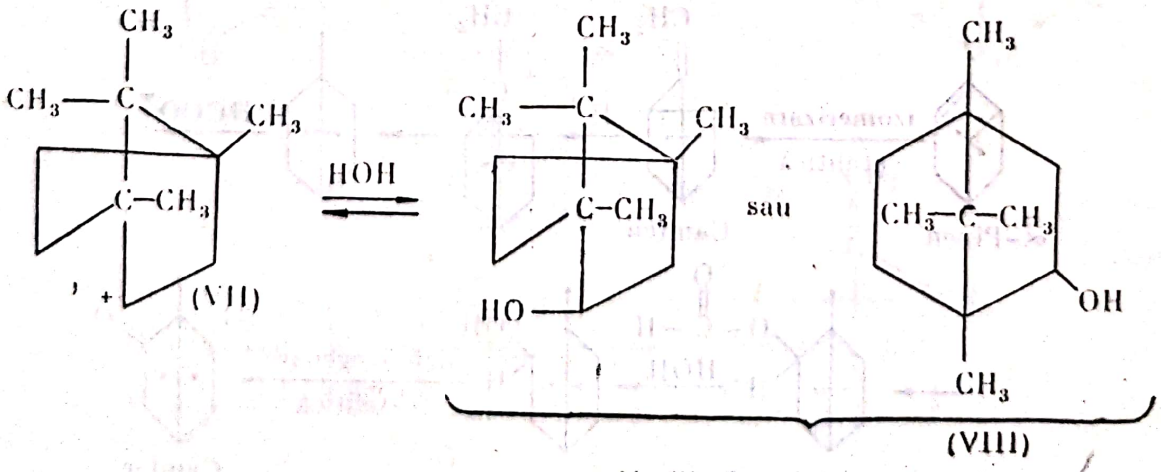
În această sinteză, adiția acidului formic la camfen, ducînd la formiatul de bornil este însoțită la transpoziție Wagner.

Transpoziția Namiotkin [20]. La cercetarea transformărilor reciproce ale α-metilcamfenului și 4-metilborneolul S.S. Namiotkin a găsit că aceste transformări se produc printr-o transpoziție mai complicată decît transpoziția Wagner. Această transpoziție poartă numele de transpoziție camfenică, transpoziție de ordinul II, iar în ultimul timp, transpoziție Namiotkin



α – Metilcamfen





4 – Metilizoborneol

Aplicînd schema transpoziției Namiotkin este ușor de înțeles pe de-o parte procesul de racemizare la trecerea de la izoborneol la camfen și pe de altă parte imposibilitatea producerii racemizării la trecerea de la 4-metil-izoborneol la α- și β-metilcamfen.

Cu toate că mecanismul transpoziției Namiotkin este mai complicat decît mecanismul transpoziției Wagner, el se aseamănă cu acesta și constă în izomerizarea scheletului de atomi de carbon după tipul transpoziției retro-pinacolice (sau în procesul invers, după tipul transpoziției pinacolice).

Izomerizarea hidrocarburilor parafinice. Sub acțiunea catalizatorilor acizi, de exemplu acidul sulfuric sau amestecul de halogenură de aluminiu și de hidracid corespunzător, hidrocarburile parafinice se izomerizează cu formarea unor hidrocarburi parafinice cu catenă mai ramificată, de exemplu

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{AlBr_3+HBr} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_3$$

Astăzi această reacție prezintă o mare importanță, deoarece cu ajutorul ei se poate obține combustibil prețios de motoare.

Izomerizarea *n*-butanului la izobutan se produce numai în prezența urmelor de olefine, oxigen sau apă [21].

Probabil că aceste adaosuri participă la formarea inițială a unor cantități mici de 2-brombutan după una din schemele

$$(a)\ CH_3-CH_2-CH=CH_2 + HBr \rightleftarrows CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\overset{|}{CH}}-CH_3;$$

$$(b)\ AlBr_3 + O_2 \rightleftarrows AlOBr + Br_2$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\overset{|}{CH}}-CH_3 + HBr$$

$$(c)\ AlBr_3 + H_2O \rightleftarrows HOAlBr_2 + HBr$$

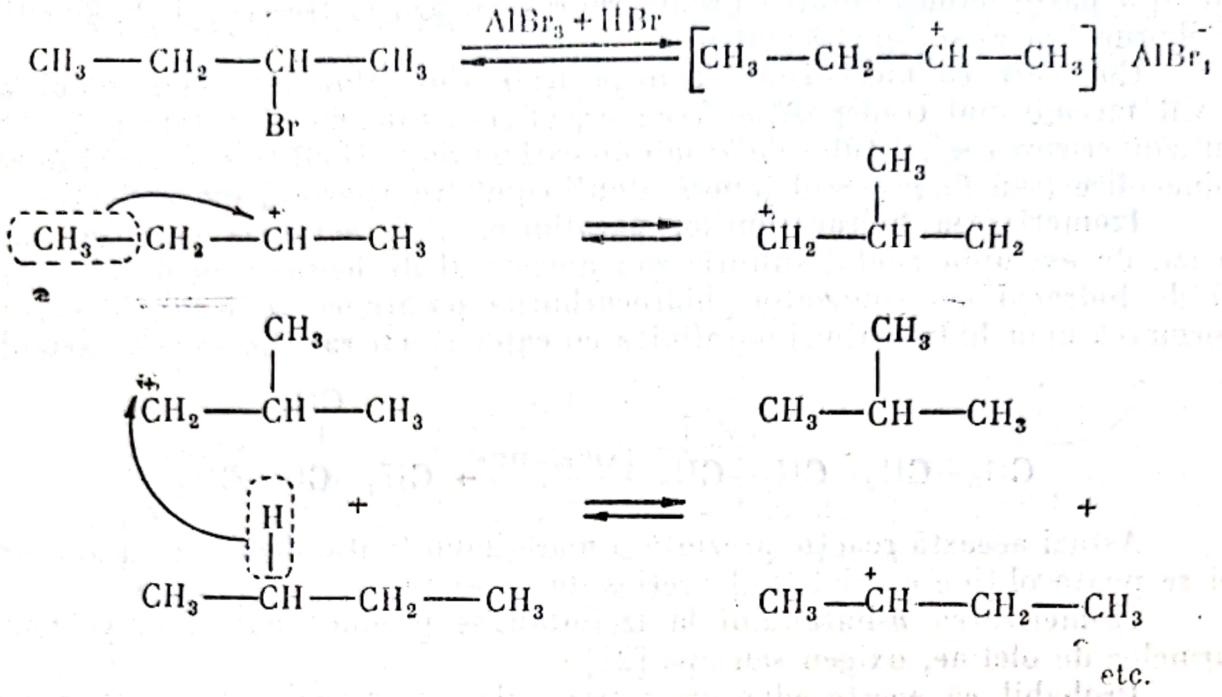
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + HOAlBr_2 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\overset{|}{CH}}-CH_3 + [\underset{\displaystyle AlOBr+H_2}{\overset{\displaystyle \downarrow}{HOAlBrH}}].$$

Ca o confirmare a schemei *b*) poate servi faptul că în reacția bromurii de aluminiu cu oxigenul se formează brom.

Faptul că în reacția *c*) activitatea catalitică se datorește mai ales atomului de brom și nu hidroxilului decurge din observația că, deși combinația $DOAlBr_2$ schimbă deuteriul cu hidrogenul *n*-butanului, viteza acestui proces nu este proporțională cu viteza de izomerizare.

După formarea inițială a 2-brombutanului, reacția de izomerizare decurge ca un proces înlănțuit, cu participarea ionilor de carboniu



etc.

Este interesant de menționat că izomerizarea se produce chiar în cazul propanului. Astfel, moleculele de propan, care conțin un carbon primar marcat cu C^{13}, se transformă după contactul cu bromura de aluminiu în molecule în care C^{13} ocupă poziția centrală [22]

$$CH_3-CH_2-\overset{*}{C}H_3 \xrightarrow{AlBr_3} CH_3-\overset{*}{C}H_2-CH_3$$

Transpoziția are un caracter intramolecular, deoarece în timpul ei nu se formează molecule ce conțin mai mult decît un atom C^{13}.

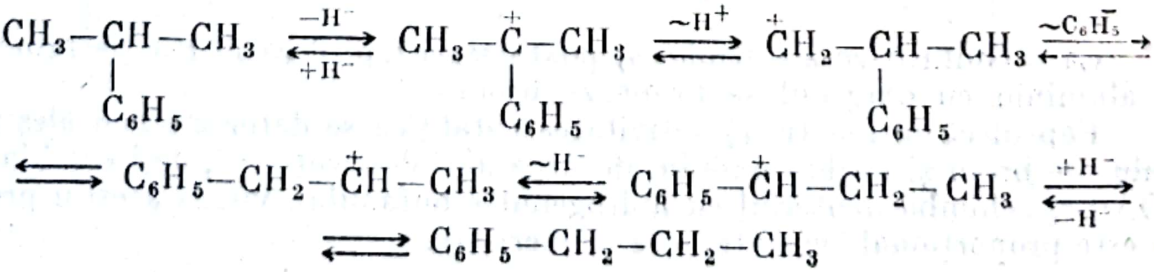
De curînd, Nenițescu și colaboratori [22a], [22b] a descoperit o nouă transpoziție a fenilalcanilor.

Fenilalcanii, C_6H_5-R care conțin în catena laterală trei sau mai mulți atomi de carbon suferă o transpoziție a scheletului catenei laterale, la încălzire moderată cu clorură de aluminiu activată cu apă.

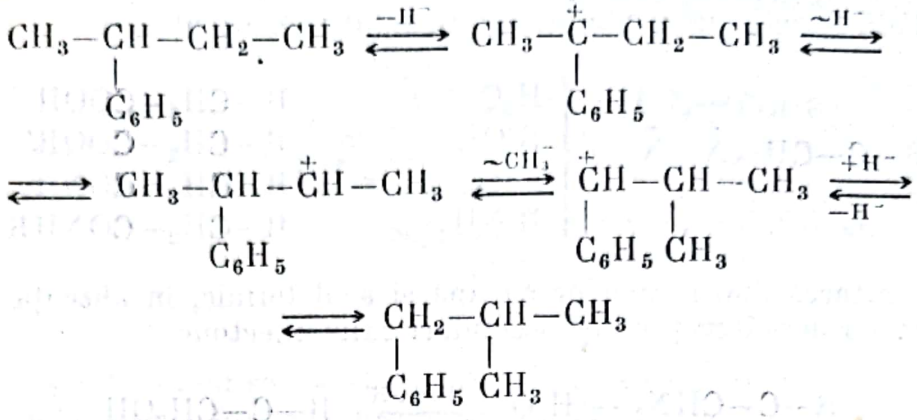
Astfel, din izopropilbenzen se formează *n*-propilbenzen, din *sec.*-butilbenzen se formează izobutilbenzen, iar din *terț.*-amilbenzen, 2-metil-3-fenilbutan. Sub acțiunea îndelungată a catalizatorului ultimul se transformă în neopentilbenzen.

Autorii propun următorul mecanism pentru transpoziția cercetată

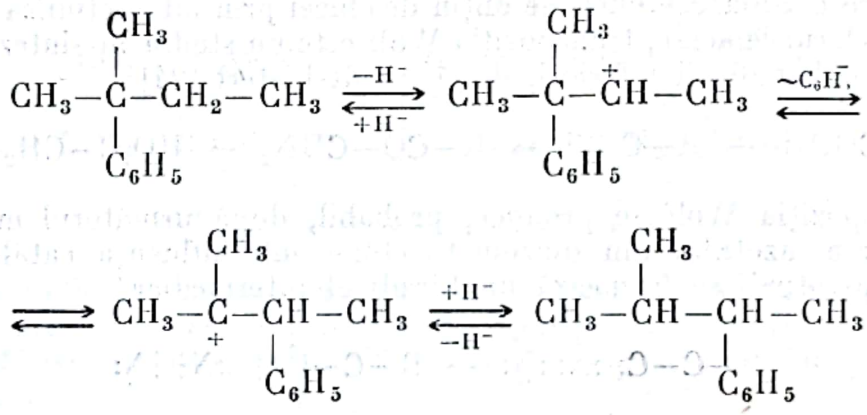
izopropilbenzen ⟶ *n-propilbenzen*



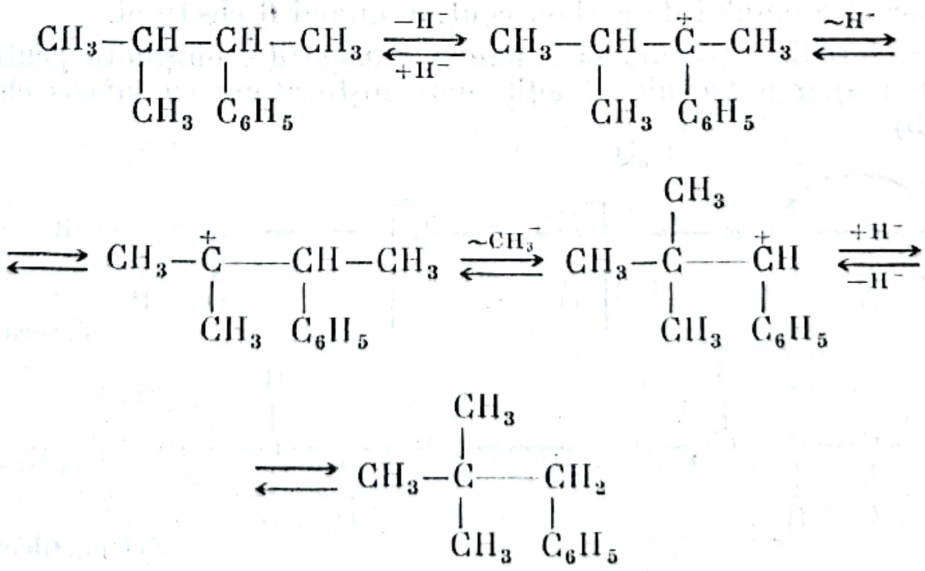
sec-butilbenzen ⟶ *izobutilbenzen*



terț-amilbenzen ⟶ *2-metil-3-fenilbutan*



2-metil-3-fenilbutan ⟶ *neopentilbenzen*



Transpoziţia Wolf [23]. Transformarea diazometilcetonelor sub influenţa apei, alcoolilor, amoniacului, aminelor în derivaţi de acizi se numeşte *transpoziţia Wolf*. Reacţia are loc în prezenţa oxidului de argint

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=\overset{+}{N}=\overset{-}{N} + \left\{\begin{array}{l} H_2O \\ R'OH \\ NH_2 \\ R'NH_2 \end{array}\right. \xrightarrow{Ag_2O} \begin{array}{l} R-CH_2-COOH \\ R-CH_2-COOR' \\ R-CH_2-CONH_2 \\ R-CH_2-CONHR' \end{array}$$

La tratarea diazocetonelor cu apă şi acid formic, în absenţa catalizatorului, se formează ca produşi secundari oximetilcetone

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CHN_2 + H_2O \xrightarrow{HCOOH} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2OH$$

Deoarece α-diazocetonele se obţin de obicei prin interacţiunea diazometanului cu clorurile acide, transpoziţia Wolf este un stadiu în sinteza acizilor superiori din homologii inferiori, după Arndt-Eistert [24]

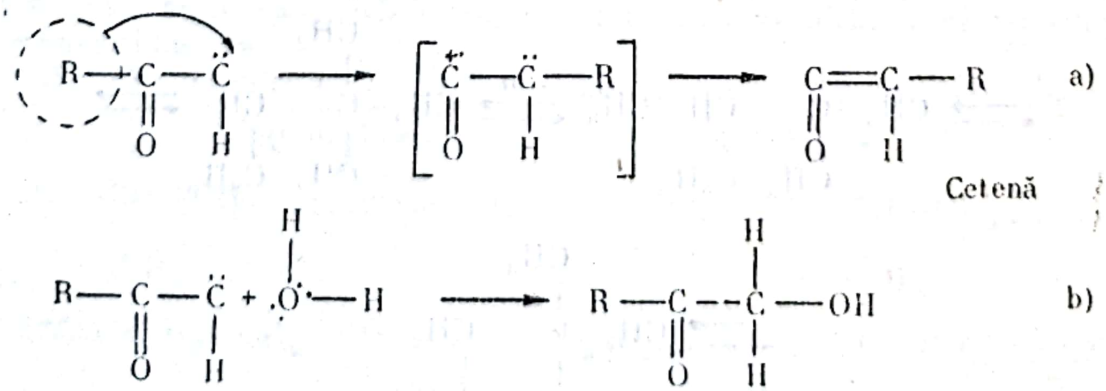
$$R-COOH \rightarrow R-COCl \rightarrow R-CO-CHN_2 \rightarrow HO_2C-CH_2-R$$

Transpoziţia Wolf se produce, probabil, după următorul mecanism: la eliminarea azotului din diazometilcetonă sub influenţa catalizatorului sau a temperaturii se formează un biradical intermediar

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{C}: \vdots :\overset{+}{N}: :\overset{-}{\underset{..}{N}}: \rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{\ddot{C}} + :N\vdots\vdots N:$$

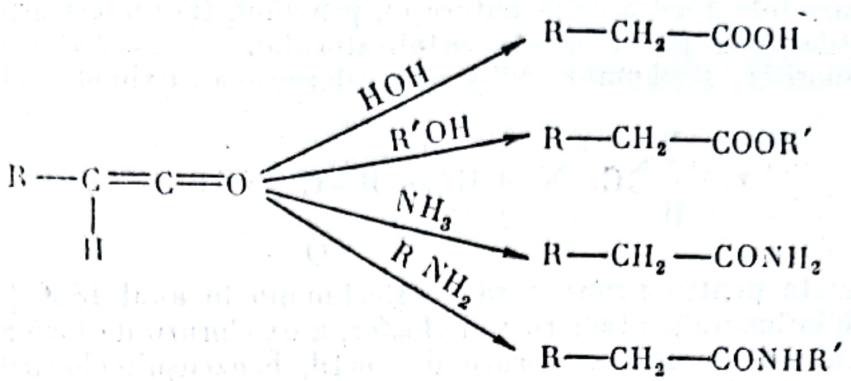
care trebuie să fie asemănător unui carbocation, deoarece învelişul electronic exterior al atomului de carbon conţine numai 6 electroni.

Acest biradical trebuie să sufere o transpoziţie obişnuită pentru ionii de carboniu a), sau trebuie să adiţioneze nişte atomi cu înveliş electronic complet b)



α- Oximetilcetonă

Cetena formată în reacția a) dă ușor derivați de acizi



Mecanismul de mai sus se confirmă prin aceea că într-o serie de cazuri s-a putut izola cetena formată intermediar [25].

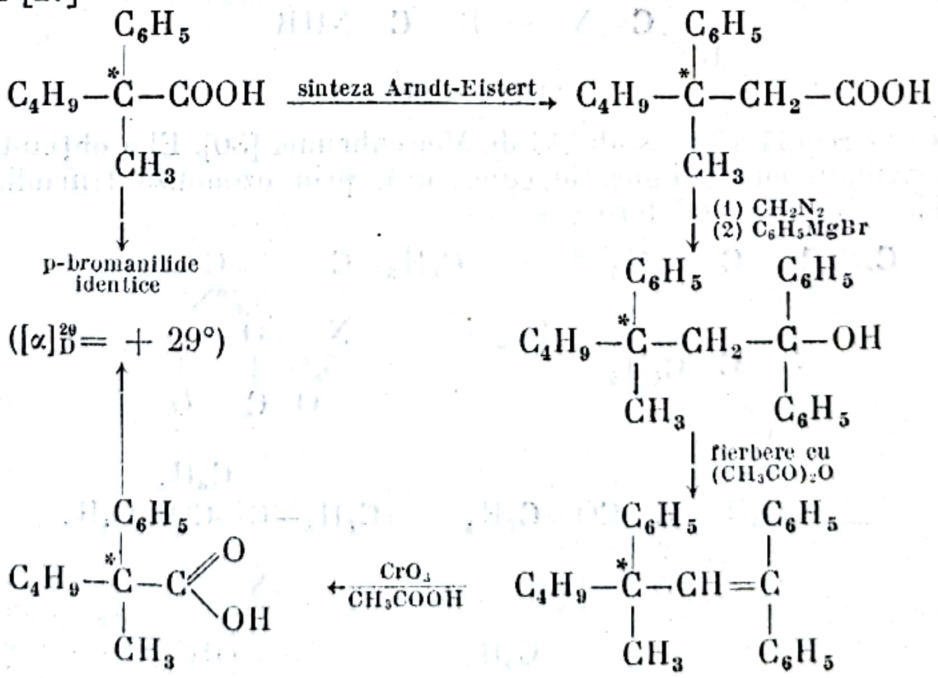
Transformarea grupei carbonil a diazometilcetonei în grupă carboxil a fost dovedită riguros prin următorul ciclu de reacții, efectuate cu utilizarea carbonului radioactiv [26]

$$\overset{*}{C}O_2 + C_6H_5MgBr \rightarrow C_6H_5-\overset{*}{C}OOH \xrightarrow[(2)\ CH_2N_2]{(1)\ SOCl_2}$$

$$\rightarrow C_6H_5-\overset{*}{C}O-CHN_2 \xrightarrow[H_2O]{Ag_2O} C_6H_5-CH_2-\overset{*}{C}OOH \rightarrow$$

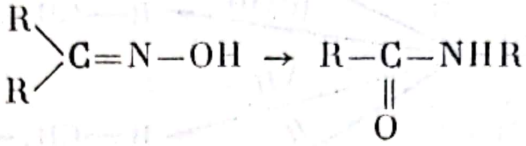
$$\xrightarrow[\text{chinolină}]{CuO\cdot Cr_2O_3} C_6H_5-COOH + \overset{*}{C}O_2$$

Dacă radicalul terțiar legat de grupa carbonil a diazometilcetonei conține un atom de carbon asimetric, transpoziția Wolf (la fel ca și transpoziția Hoffman, Curtius și Schmidt) decurge cu păstrarea configurației, de exemplu [27]



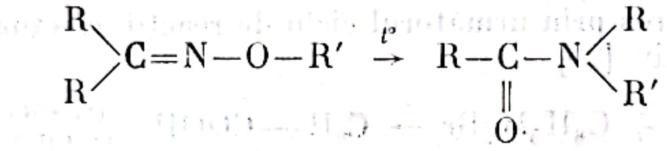
Dacă atomul asimetric nu este terțiar, ci secundar, transpoziția decurge cu racemizare totală, ceea ce se datorește, probabil, tautomerizării prealabile a diazometilcetonei pe suprafața catalizatorului.

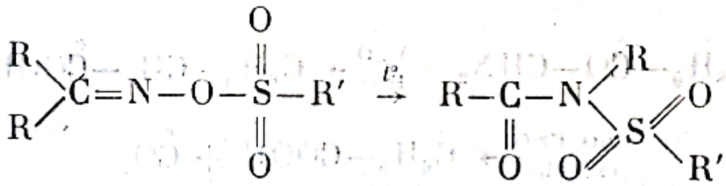
Transpoziția Beckmann [28]. Transformarea oximelor în amidele acizilor



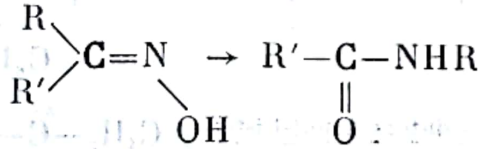
a fost realizată pentru prima oară de Beckmann în anul 1886 [29]. Ea se produce sub influența pentaclorurii de fosfor, a oxiclorurii de fosfor, a acidului sulfuric, acidului clorhidric, clorurii de acetil, benzensulfoclorurii, a pentaclorurii de stibiu și a altor agenți asemănători.

Mai tîrziu s-a găsit că eterii și esterii cetoximelor se pot transpune și ei cu formarea derivaților de amide

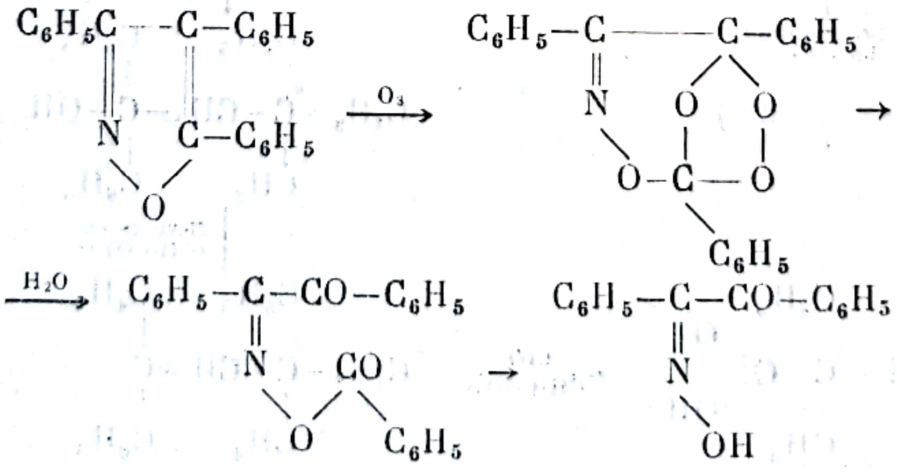




O particularitate extrem de interesantă a transpoziției Beckmann constă în specificitatea ei stereochimică. La cetoximele asimetrice grupa hidroxil se schimbă întotdeauna cu radicalul care se găsește în poziția *trans*

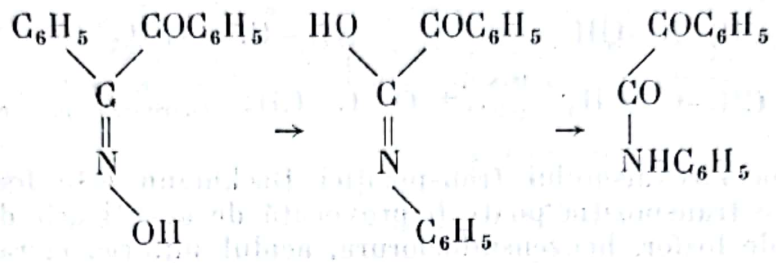


Această regulă a fost stabilită de Meisenheimer [30]. El a obținut monooxima benzilului cu configurație cunoscută, prin ozonoliza trifenilizoxazolului și hidroliza ozonidei formate



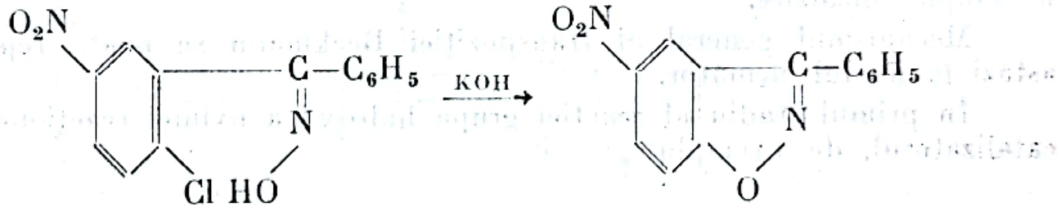
Metoda de obținere a acestei monooxime a benzilului arată cu certitudine că aici grupele hidroxil și benzoil se află în poziția cis.

La transpoziția Beckmann a acestei monooxime se obține benzoilformanilidă care nu se poate forma decît printr-o transpoziție *trans*



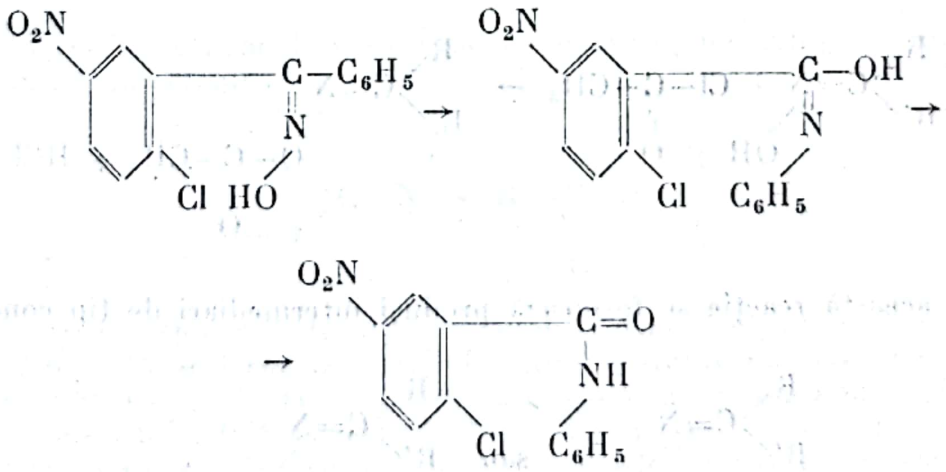
Meisenheimer a mai adus o a doua dovadă în spijinul transpoziției *trans*.

Unul din izomerii 2-clor-5-nitrobenzofenonoximei elimină ușor acid clorhidric sub acțiunea bazelor, formînd un ciclu izoxazolic



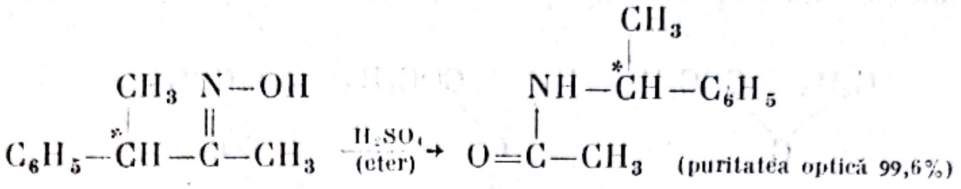
Este evident că în acest izomer hidroxilul și nucleul benzenic substituit cu clor se află în potiția *cis*.

Transpoziția Beckmann a acestei oxime duce la anilida acidului clor-nitrobenzoic



deci în timpul transpoziției Beckmann își schimbă locul grupele care se găsesc în poziție *trans* una față de alta.

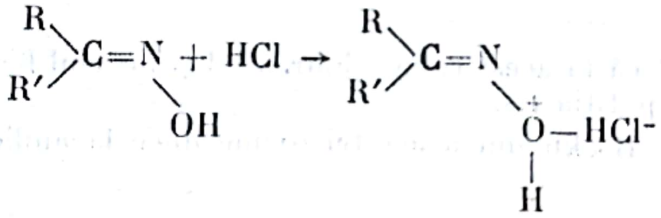
Dacă migrează o grupă care conține un atom de carbon asimetric, configurația se păstrează total (la fel ca în cazul transpozițiilor Hofmann, Curtius și Schmidt), de exemplu

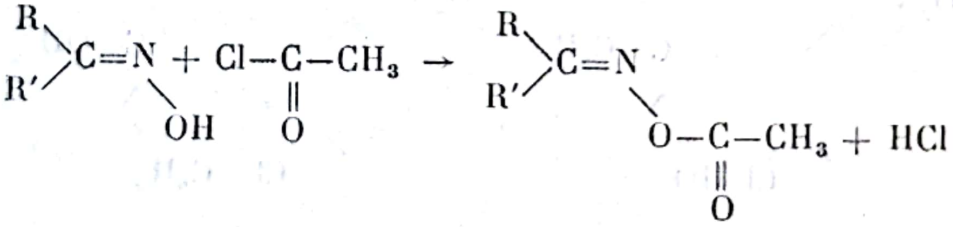


Problema mecanismului transpoziției Beckmann este foarte complicată. Deoarece transpoziția poate fi provocată de agenți atît de diferiți ca pentaclorura de fosfor, benzensulfoclorura, acidul sulfuric, cloralul etc. este puțin probabil ca în toate cazurile reacția să decurgă prin aceiași produși intermediari. Prezența catalizatorilor acizi nu este indispensabilă, deoarece de exemplu oxima benzofenonei se transpune sub acțiunea benzensulfoclorurii și a bazelor. Se cunosc exemple de transpoziție Beckmann care se produc și în absența catalizatorilor. Esterii picrici ai oximelor se transpun la simplă încălzire.

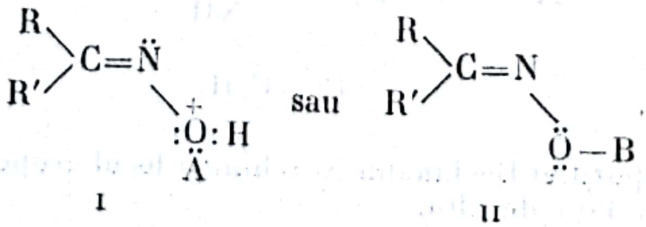
Mecanismul general al transpoziției Beckmann se poate reprezenta astăzi în modul următor.

În primul stadiu al reacției grupa hidroxil a oximei reacționează cu catalizatorul, de exemplu





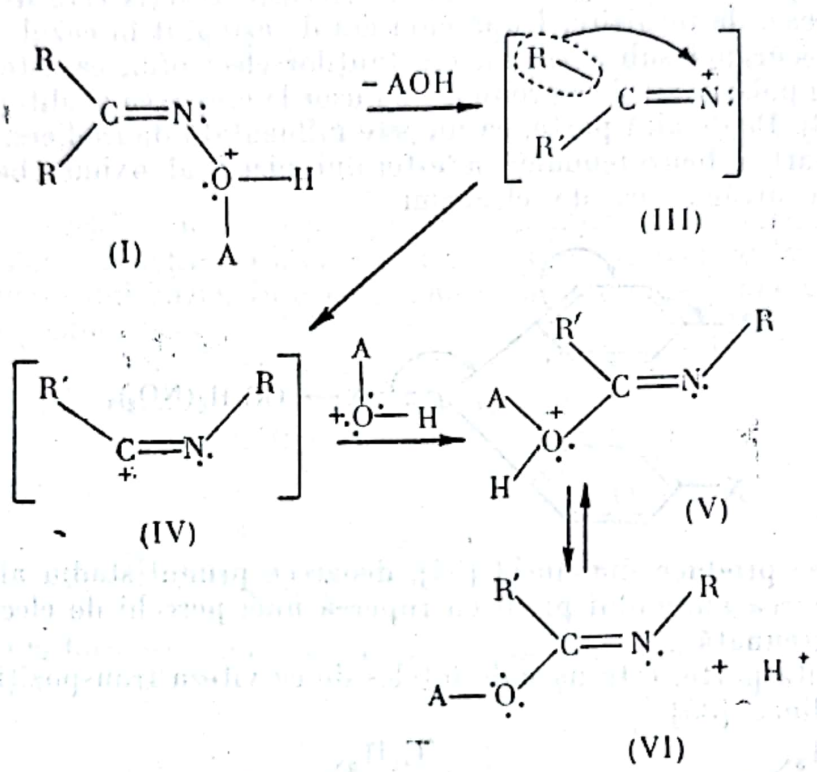
În această reacție se formează produși intermediari de tip comun



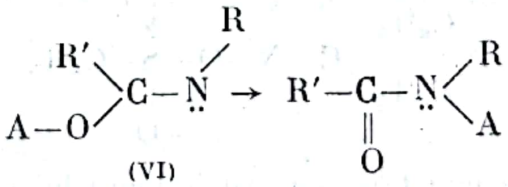
I II

Produsul intermediar I se formează atunci cînd reacția se efectuează în prezența unui acid. Produsul II poate apărea în condiții favorabile formării unei eter sau ester.

La eliminarea $A:\ddot{O}-H$ sau $:\ddot{O}-B^-$ apare cationul (III), în care azotul are șase electroni de valență. Acest proces este însoțit de trecerea radicalului R de la carbon la azot, cu formarea carbocationului (VI). Acesta se combină cu molecula HOA, dînd cationul de oxoniu (V); ultimul, pierzînd un proton, se transformă în derivatul formei enolice a amidei (VI)



Dacă AOH este un acid tare, ultimul compus este nestabil și se transformă spontan în forma cetonică



Etapele transpoziției decurg, probabil continuu, ca un proces unitar. Astfel, cationul IV se formează, probabil, din substanța inițială I cu o astfel de viteză, încît cationul III nu apare ca o particulă cinetică independentă.

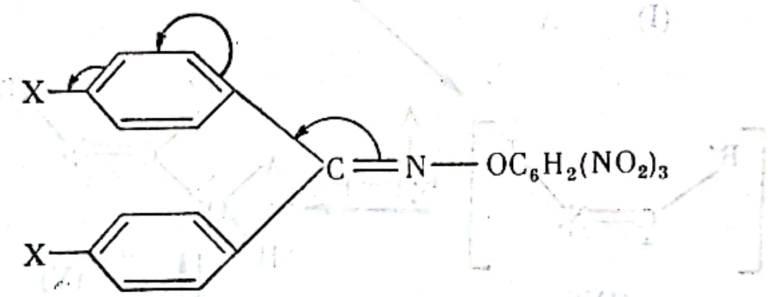
Înlocuirea lui AOH prin grupa care se găsește în poziția *trans* este determinată, probabil, de aceleași cauze care determină eliminarea *trans* în general (v. p. 181 și următoarele).

A. I. Brodski și G. P. Micluhin au arătat [31] că în ansamblul ei transpoziția Beckmann nu este un proces intramolecular.

S-a studiat transformarea oximei benzofenonei în benzanilidă, sub acțiunea pentaclorurii de fosfor la tratare ulterioară cu apă îmbogățită în oxigen greu O^{18} s-a găsit că tot oxigenul inițial al oximei este înlocuit în anilidă cu oxigenul greu din apă. De aici rezultă că transpoziția Beckmann nu se produce ca un schimb intramolecular între oxigen și grupa fenil, ci prin stadii intermediare constînd în eliminarea și adiția oxigenului (sub formă de moleculă AOH), după cum rezultă din mecanismul prezentat mai sus.

Mecanismul general descris mai sus concordă cu majoritatea faptelor cunoscute despre transpoziția Beckmann. Această reacție este de ordinul I. Ea se accelerează la încălzire. După cum era de așteptat în cazul unui proces heterolitic, decurgînd sub acțiunea reactanților electrofili, ea este accelerată de dizolvanții polari [32] și se produce mai ușor la creșterea acidității mediului de reacție [33]. Pe de altă parte, ea nu este influențată de iradiere.

Dacă partea benzofenonică a esterului picric al oximei benzofenonei conține grupe atrăgătoare de electroni



transpoziția se produce mai încet [34], deoarece primul stadiu al reacției și anume eliminarea anionului picril cu ruperea unei perechi de electroni de la azot este îngreunată.

Pe de altă parte, este ușor de înțeles de ce viteza transpoziției esterilor crește în ordinea [35]

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C{=}N{-}OCOCH_3 \;<\; \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C{=}N{-}OCOCH_2Cl \;<$$

$$<\; \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C{=}N{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}{-}C_6H_5$$

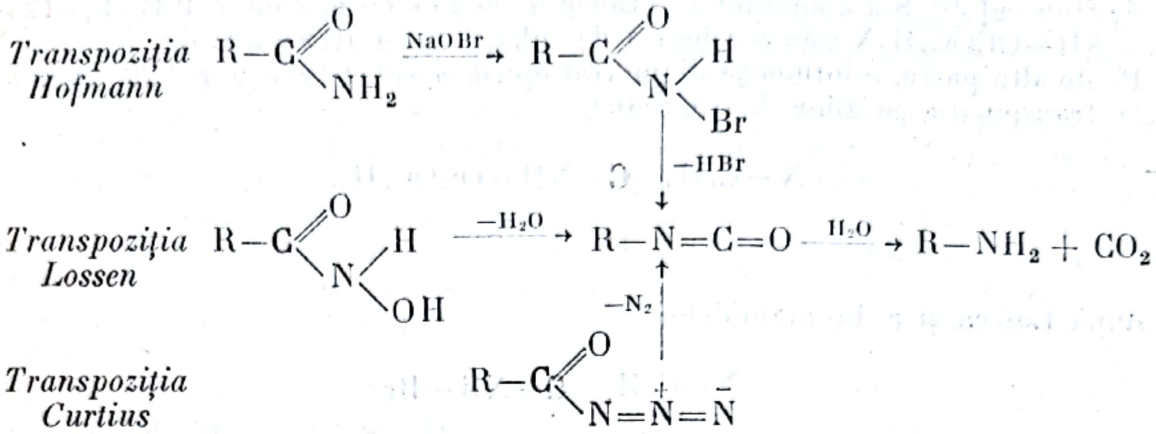
Cu cît acidul este mai tare, cu atît anionul lui se desprinde mai ușor din ester.

Este însă neclar de ce curbele vitezei de transpoziție sub influența acidului clorhidric au un caracter foarte complicat [36].

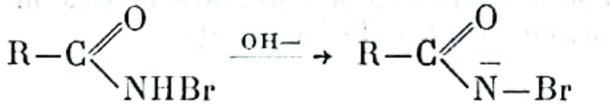
Transpoziția Hofmann, Lossen și Curtius. Toate aceste trei reacții duc la formarea aminelor din amide ($RCONH_2$), din acizi hidroxamici (RCONHOH) sau din derivații lor (de tipul R—CONHOX) și din acide ($R{-}CON_3$).

În toate cazurile se formează ca produși intermediari izocianați [37].

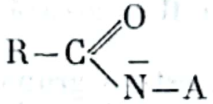
Transpoziţiile au loc după următoarea schemă generală



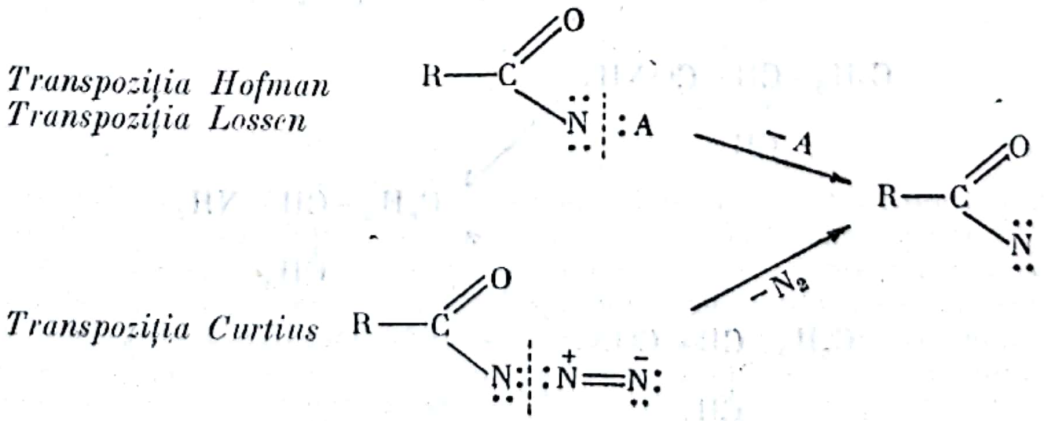
Spre deosebire de transpoziţia Beckmann, care decurge în majoritatea cazurilor sub acţiunea unor substanţe cu caracter acid, aceste transpoziţii au loc în mediul bazic. În aceste condiţii bromamida şi acidul hidroxamic elimină un proton



ceea ce duce la formarea unui anion cu formula generală



În stadiul următor acest anion elimină un atom sau o grupă A cu octet electronic complet [38], astfel, încît azotul rămîne cu un sextet de electroni. În mod analog, în reacţia Curtius din molecula de azidă se elimină o moleculă de azot



Confirmarea mecanismului acestui stadiu al reacției a fost obținută de Hauser [39]. S-a constatat că transpoziția Lossen la compușii $C_6H_5-CO-NH-OCOC_6H_4X$ este accelerată de substituenții atrăgători de electroni X. Pe de altă parte, o influență diametral opusă a substituenților X se constată la transpoziția acizilor hidroxamici

$$X-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-OCOC_6H_5$$

după Lossen și a bromamidelor

$$X-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-Br$$

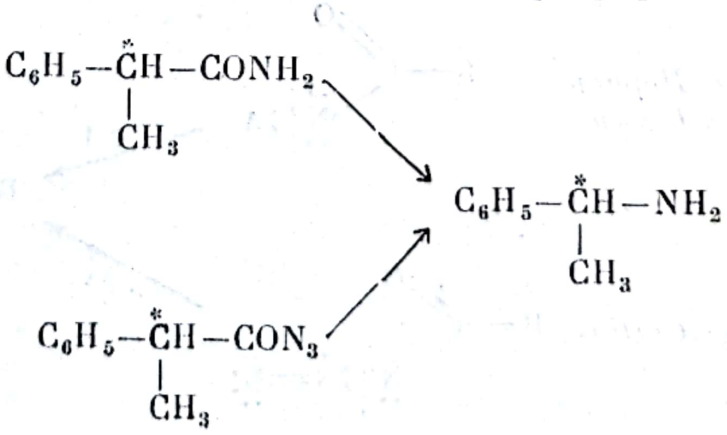
după Hofmann. În aceste cazuri viteza transpozițiilor scade la creșterea proprietăților atrăgătoare de electroni ale substituenților X.

Stadiul final al transpozițiilor cercetate constă în migrarea grupei R de la carbon la azot, cu formare de izocianați

Se presupune [40] că grupa R migrează la azot împreună cu perechea ei de electroni.

Este interesant că dacă R este o grupă optic activă, legată de restul moleculei prin intermediul unui atom de carbon asimetric, activitatea optică a lui R se păstrează integral în transpozițiile Hofmann, Lossen și Curtius (v. și transpoziția Schmidt, p. 463).

Astfel, s-a constatat păstrarea aproape cantitativă a activității optice la transpoziția amidei și azidei acidului hidratropic [41]

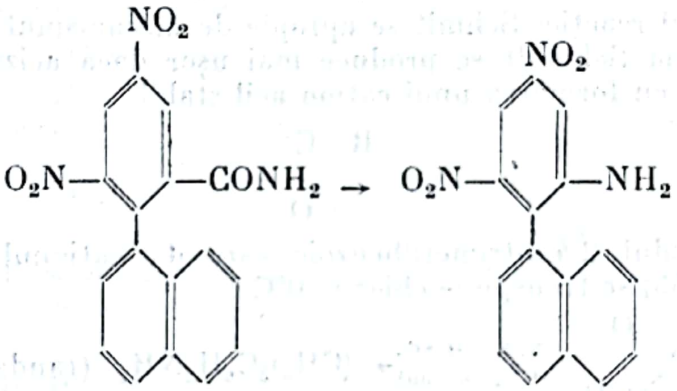


Absența totală a racemizării s-a dovedit și în transpozițiile Curtius, Hofmann și Lossen ale derivaților optic activi ai acidului benzilmetilacetic [42]. Aminele obținute din azidă, bromamidă și acid hidroxamic s-au dovedit identice după puterea lor rotatorie.

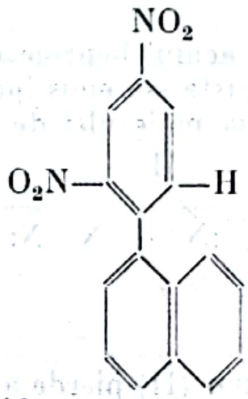
Toate aceste fapte, cît și o serie de alte date se consideră de obicei dovezi că anionul R^- nu există ca particulă cinetică independentă și că migrarea radicalului R de la carbon la azot se face intramolecular. Dacă însă se presupune că perechea de electroni neparticipanți poate fixa configurația atomului de carbon asimetric, așa cum se cunoaște în cazul atomului de sulf, atunci datele stereochimice de mai sus nu mai pot fi considerate dovezi riguroase în sprijinul mecanismului intramolecular al ultimului stadiu al transpozițiilor cercetate.

Se cunosc însă fapte mai puțin discutabile care pledează în favoarea caracterului intramolecular al ultimului stadiu.

Astfel, la transpoziția Hofmann a 3,5-dinitro-2-(α-naftil)-benzamidei (în care activitatea optică este determinată de împiedicarea rotației în jurul legăturii între nucleul benzenic și cel naftalinic) se formează o amină optic activă care are aceeași configurație ca și substanța inițială [43]



Deoarece pentru compusul



nu există izomeri optic activi, este evident că hidrogenul nu împiedică rotația liberă. Există și mai puține motive de a crede că perechea de electroni neparticipanți va împiedeca rotația. Prin urmare, dacă în acest caz transpoziția Hofmann nu-ar fi intramoleculară, ar trebui să se producă racemizare.

Transpoziția Schmidt. Reacția acizilor, aldehidelor și cetonelor cu o cantitate echimoleculară de acid azothidric în mediul acid poartă numele de reacție, sau transpoziție Schmidt.

Reacţia are loc după schema

$$R-COOH + HN_3 \xrightarrow{H_2SO_4} R-NH_2 + CO_2 + N_2$$

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + HN_3 \xrightarrow{H_2SO_4} R-C\equiv N \text{ şi } R-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R + HN_3 \xrightarrow{H_2SO_4} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHR + N_2$$

În prezenţa unui exces de acid azothidric, din aldehide şi cetone se formează tetrazoli substituiţi

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R + 2HN_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \begin{matrix} R-C=N \\ | \quad\; | \\ R-N \quad N \\ \diagdown \; \diagup \\ N \end{matrix}$$

Mecanismul reacţiei Schmit se apropie de mecanismul reacţiei Curtius.

Transpoziţia Schmidt se produce mai uşor dacă acizii se pot disocia în acid sulfuric, cu formarea unui cation acil stabil

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C^+}$$

Astfel, acidul 2,4,6-trimetilbenzoic care dă cationul stabil trimetilbenzoil (v. p. 355) se transpune chiar la 0°C

$$(CH_3)_3C_6H_2-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} \xrightarrow[(0°C,\ 30\ min)]{NaN_3+H_2SO_4} (CH_3)_3C_6H_2NH_2 \text{ (randament 51\%).}$$

În aceste condiţii acidul benzoic nu dă decît urme de anilină.

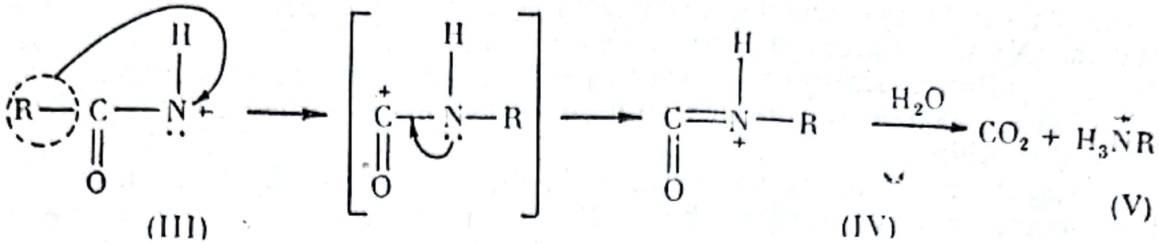
În legătură cu aceasta s-a emis ipoteza (44) că primul stadiu al reacţiei Schmidt constă în adiţia moleculei de acid azothidric la cationul acil (I)

$$\underset{(I)}{R-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{+}{C}}} + :\overset{H}{\overset{/}{\underset{..}{N^-}}} - \overset{+}{N}\equiv N: \rightarrow \underset{(II)}{R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{H}{\overset{|}{\underset{..}{N}}}-\overset{+}{N}\equiv N}$$

Produsul intermediar (II) pierde apoi azot, formîndu-se cationul (III) cu şase electroni de valenţă la atomul de azot

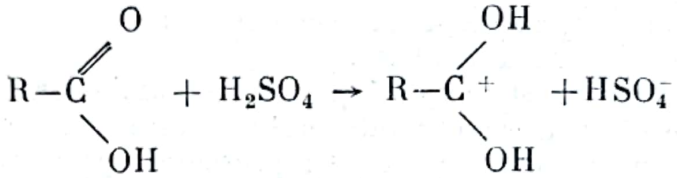
$$\underset{(II)}{R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{H}{\overset{|}{\underset{..}{N}}}:\overset{+}{N}\equiv N:} \rightarrow \underset{(III)}{R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{H}{\overset{|}{\underset{..}{N}}}^{+}} + N_3$$

Transpoziția cationului (III) duce la formarea formei protonate a izocianatului (IV), care dă la hidroliză sarea aminei (V) și bioxid de carbon



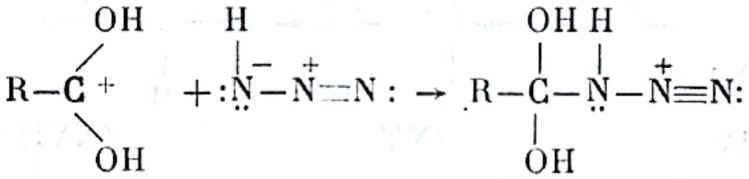
(III) (IV) (V)

În cazul unor acizi ca acidul benzoic se formează la început sub acțiunea acidului sulfuric carbocationul (VI)



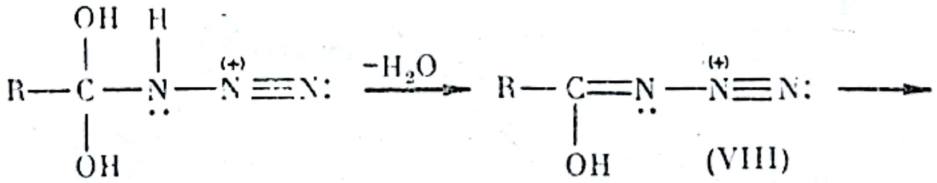
(VI)

care se leagă de molecula de acid azothidric, dînd (VII)

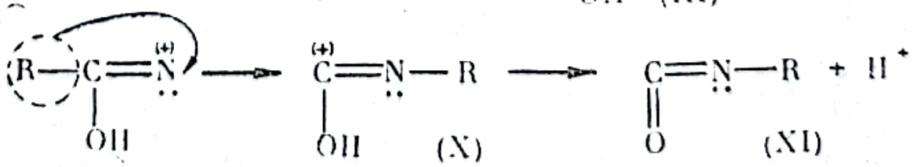


(VII)

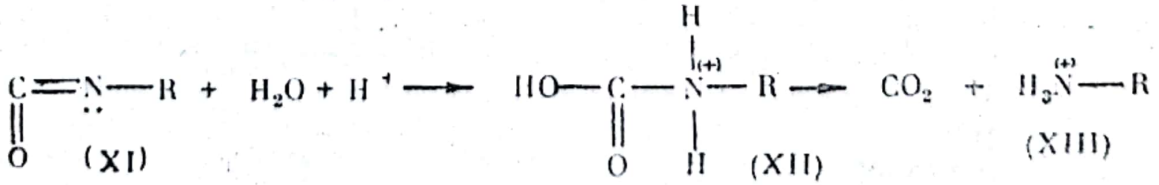
Mai departe se produce, probabil, deshidratare iar apoi eliminarea azotului și transpoziția



(VIII) (IX)



(X) (XI)



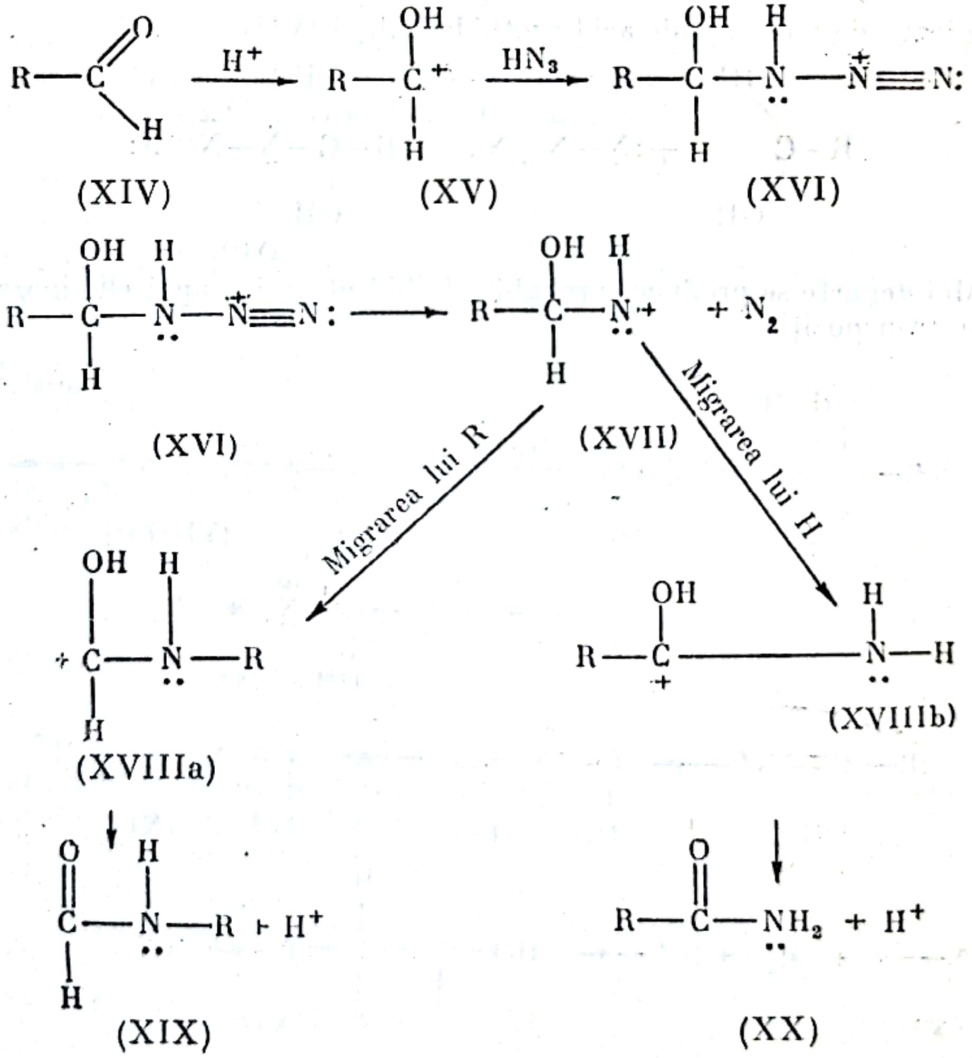
(XI) (XII) (XIII)

Faptele sînt în concordanță cu acest mecanism al reacției Schimidt. Produșii intermediari (II) și (VIII) sînt doi cationi care s-ar putea forma la dizolvarea azidelor acizilor în acid sulfuric. Produșii intermediari (IV) și (X) sînt doi cationi care s-ar putea forma la dizolvarea izocianatului în acid sulfuric. Existența acestor produși intermediari se confirmă prin aceea că fenilizocianatul se descompune instantaneu în acid sulfuric, cu formare de anilină.

Ca și în cazul transpozițiilor Wolf, Hofmann, Curtius, Lossen și Beckmann, la transpoziția Schmidt se păstrează configurația stereochimică a atomului de carbon asimetric, legat de grupa carbonil [45].

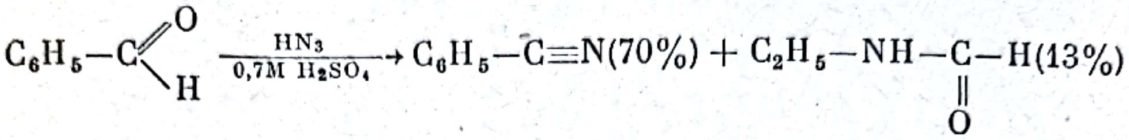
În perfectă concordanță cu mecanismul de reacție descris mai sus este și faptul că viteza de eliminare a azotului crește la intensificarea caracterului donor de electroni al grupelor R [46]. Aceasta înseamnă că stadiul lent în reacția Schimdt este descompunera azidelor.

Mecanismul de mai sus explică și formarea amidelor din compușii carbonilici, cu toate că în acest caz interpretarea este mai complicată. Astfel, reacția Schmidt cu aldehidele poate fi reprezentată prin următoarea schemă



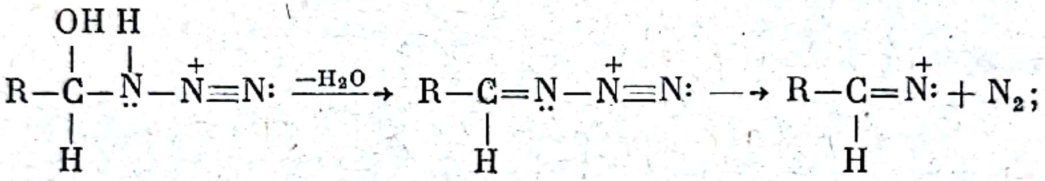
Dar această schemă nu este satisfăcătoare. Conform acestei scheme ar trebui să se formeze formamida (XIX) și amida (XX). În realitate însă se formează formamida (XIX) și un nitril.

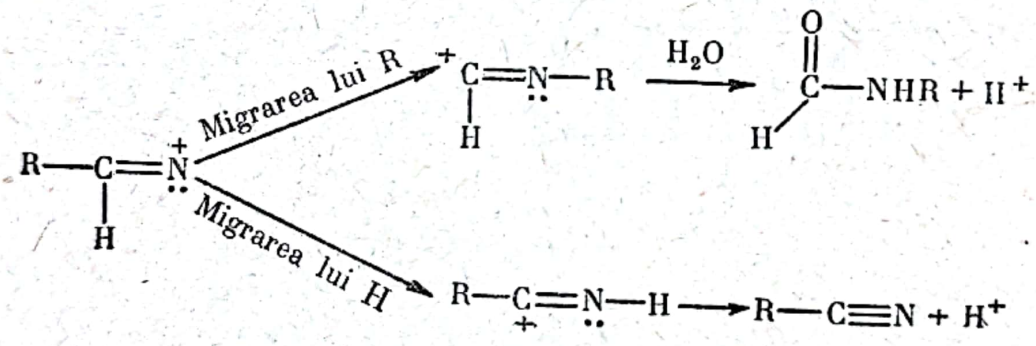
Astfel, la tratarea benzaldehidei cu acid azothidric în prezența unei cantități mici de acid sulfuric se formează mai cu seamă nitril



În prezența unui exces mare de acid sulfuric se formează în special anilida.

Aceste fapte pot fi explicate prin ipoteza că la fel ca în cazul adiției HN_3 la acizi, produsul de adiție a acidului azothidric la compusul carbonilic (XVI) suferă la început o deshidratare și abia apoi se transpune





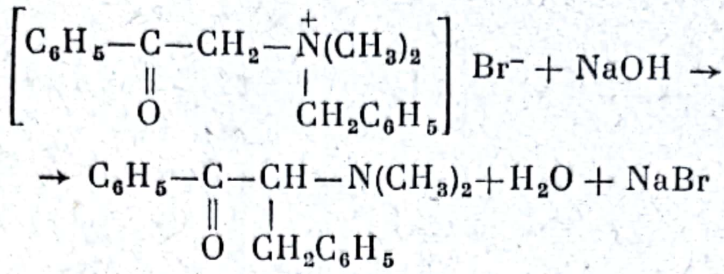
Cercetarea comparativă a transpozițiilor Hofmann, Lossen Curtius, Beckmann, Schmidt (și Wolf) arată că mecanismele lor se aseamănă foarte mult.

TRANSPOZIȚII ELECTROFILE ÎN SERIA ALIFATICĂ

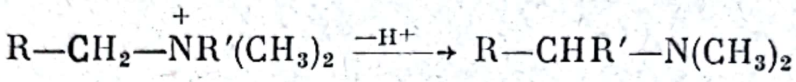
Din transpozițiile electrofile (sau cationotrope) fac parte transpozițiile în care migrează grupe cu deficit de electroni către un atom care poartă o sarcină negativă sau posedă o pereche de electroni neparticipanți. Ca și mai sus (v. p. 435) se vor considera compuși alifatici (pe lîngă moleculele saturate) și moleculele nesaturate și aromatice, ale căror legături duble nu joacă un rol determinant în transpoziție.

Transpoziția Stevens. Stevens și colaboratorii [47] au găsit că în mediu alcalin grupa benzil și alte cîteva grupe sînt capabile să migreze de la atomul de azot al unei sări cuaternare de amoniu la atomul de carbon vecin.

Reacția a fost studiată pentru prima oară în următorul caz



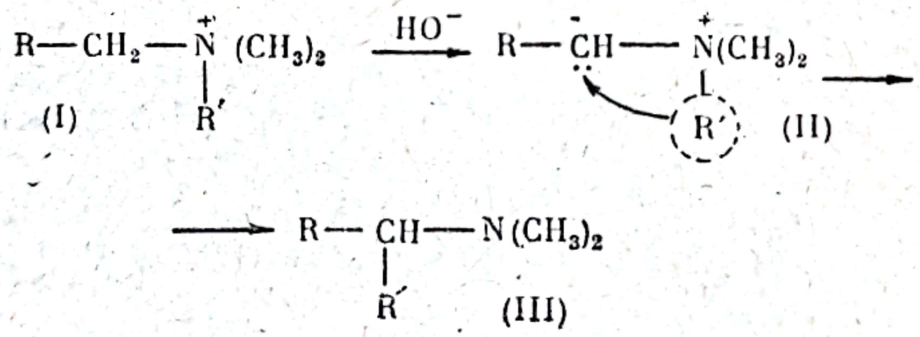
Schema generală a transpoziției este



Transpoziția a fost studiată în cazul sărurilor cuaternare de amoniu în care R = acetil, benzoil, benzoil substituit, vinil, fenil, iar R′ = benzil, benzil substituit, α-fenil-etil, benzhidril, 9-fluorenil, fenacil.

Reacția este unimoleculară. Toate încercările de a decela produși de schimb între două săruri cuaternare de amoniu diferite nu au dus la nici un rezultat, ceea ce înseamnă că transpoziția este intramoleculară.

Mecanismul transpoziției poate fi reprezentat în modul următor. Ionul hidroxil extrage atomul de hidrogen mobil din poziția α a compusului inițial (I), ceea ce duce la formarea carbanionului (II). În acesta din urmă radicalul R′ migrează sub formă de cation la atomul de carbon, care poartă sarcină negativă. Ca urmare, se formează amina finală (III)



S-a stabilit că substituenții din radicalul R′ (benzil) măresc viteza de transpoziție, pe măsură ce crește caracterul lor atrăgător de electroni

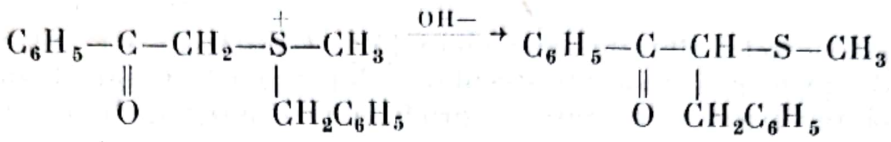
$$CH_3O < H, CH_3 < Cl, Br, I < NO_2$$

Aceste fapte concordă cu mecanismul propus mai sus, dacă se presupune că grupa R′ cu sextetul ei de electroni începe să formeze legătura cu atomul de carbon încărcat negativ înaintea ruperii legăturii ei vechi cu atomul de azot.

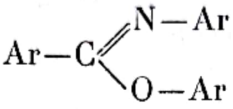
Dimpotrivă, substituenții din radicalul R încetinesc reacția pe măsură ce crește caracterul lor atrăgător de electroni. Acest lucru este ușor de înțeles,

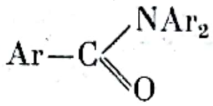
deoarece substituenții electronegativi, atrăgînd perechea de electroni liberi a carbonionului (II) îngreunează migrarea grupei R'.

O transpoziție perfect analogă se produce în cazul compușilor de sulfoniu [48]

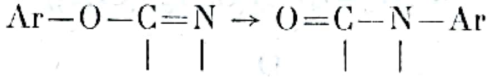


Compușii de oxoniu nu dau asemenea transpoziții.

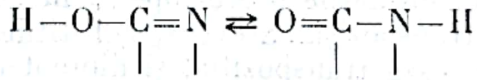
Transpoziția iminoeterilor și amidinelor. La încălzire peste 220°C iminoeterii din seria aromatică  se izomerizează în diarilamide



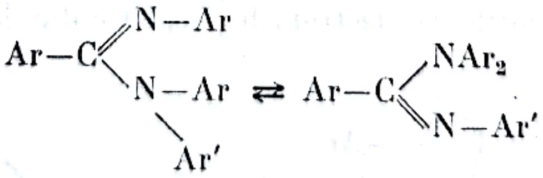
adică grupa aril migrează de la oxigen la azot



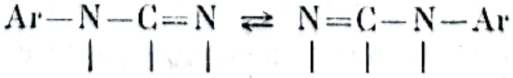
după cum migrează protonul în sistemul tautomer amidă-imidă



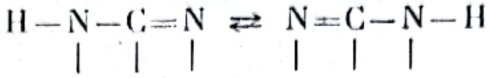
În mod asemănător se comportă combinațiile din seria amidinei



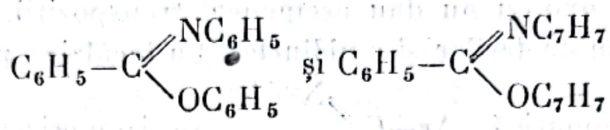
În acest caz grupa aril trece de la un atom de azot la altul



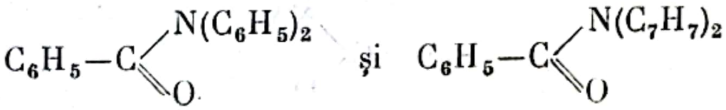
Procesul este reversibil, la fel ca în cazul sistemului tautomer corespunzător



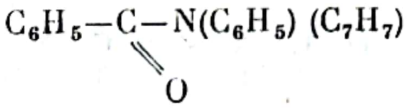
Aceste reacții sînt unimoleculare [49]. Caracterul lor intramolecular s-a dovedit prin încălzirea amestecului a doi iminoeteri (sau două amidine) diferite la temperatura la care se produce transpoziția. În aceste condiții iminoeterii



dau două substanțe



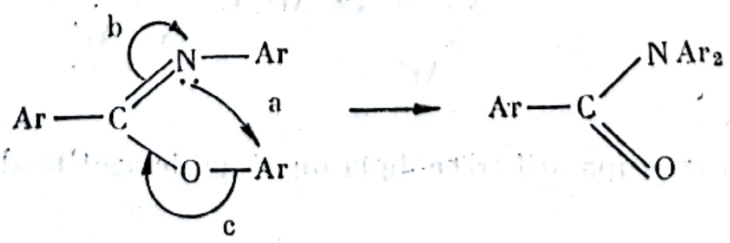
dar nu dau de loc produs mixt



Prin urmare, este clar că grupele migrează în interiorul moleculei și că ele nu există nici un moment ca particule libere, cinetic independente (spre deosebire de transformările prototrope *) în aceleași sisteme).

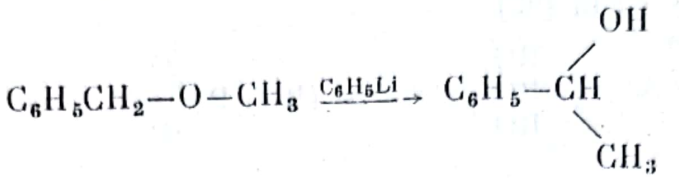
La fel ca și în transpoziția Stevens, substituenții electronegativi din grupa ce migrează ușurează transpoziția, și dimpotrivă, aceiași substituenți în celelalte grupe aril îngreunează reacția.

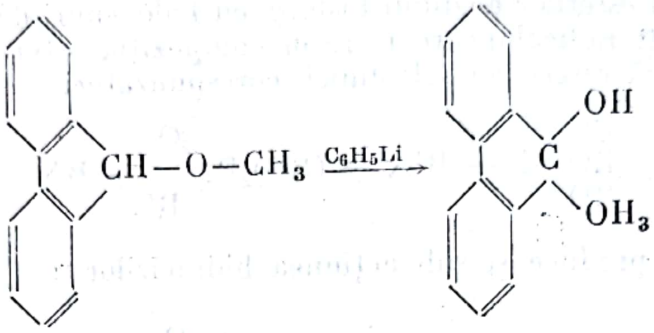
Transpoziția începe, probabil, cu formarea legăturii între grupa Ar, care migrează cu un sextet de electroni, și atomul de azot. Legătura se formează prin intermediul perechii de electroni neparticipanți ai acestuia (procesul a); urmează apoi deplasările de electroni b și c, care duc la formarea produsului final



*) Se numesc transformări prototrope procesele în care se produce migrarea unui proton.

Transpoziția Wittig. Transpoziția Wittig constă în transformarea eterilor în alcooli sub acțiunea fenil-litiului [50], de exemplu

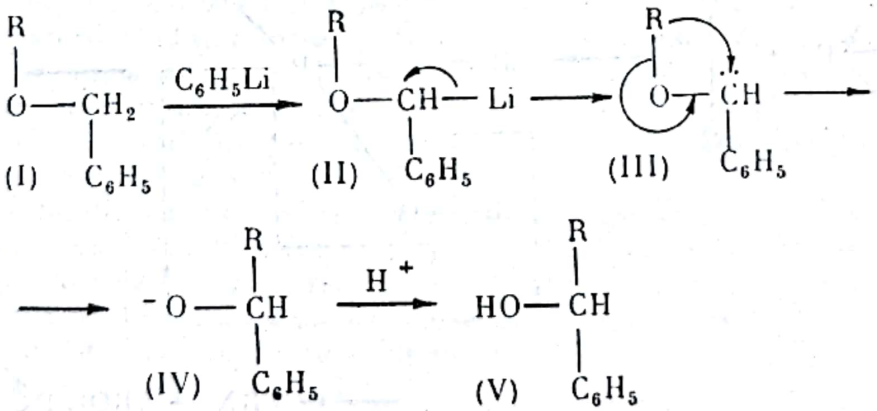




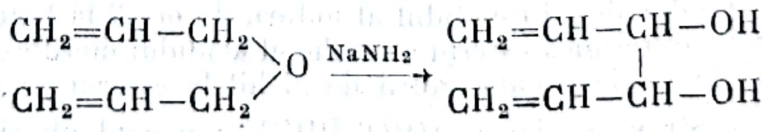
Mecanismul transpoziției constă în următoarele. La început, atomul de hidrogen din poziția α a grupei benzilice, sau a unei alte grupe reactive (I) se înlocuiește cu litiu.

Transpoziția se produce apoi în derivatul organic al litiului (II) sau în carbanionul (III), ce se formează ușor din acesta.

Radicalul legat de oxigen migrează cu sextetul lui de electroni la atomul de carbon, care are o pereche de electroni liberi, ceea ce duce la formarea anionului (IV), acesta adiționează un proton și se transformă în alcoolul final (V)

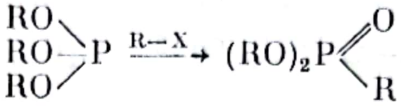


Transpoziția Wittig a fost efectuată și sub acțiunea amidurii de sodiu în amoniac lichid [51]

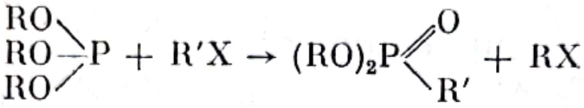


Acest fapt concordă pe deplin cu mecanismul transpoziției prezentat mai sus.

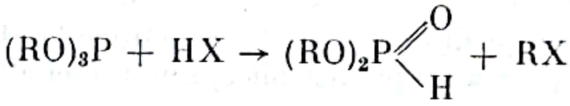
Transpoziția Arbuzov. Transpoziția Arbuzov constă în izomerizarea esterilor acidului fosforos în esterii acidului alchil-fosfinic, sub acțiunea haloganurilor de alchil [52]



La tratarea esterilor acidului fosforos cu halogenuri de alchil (ce conțin alți radicali decît radicalul care intră în compoziția esterului acidului fosforos) se formează esterii alchilfosfinici corespunzători

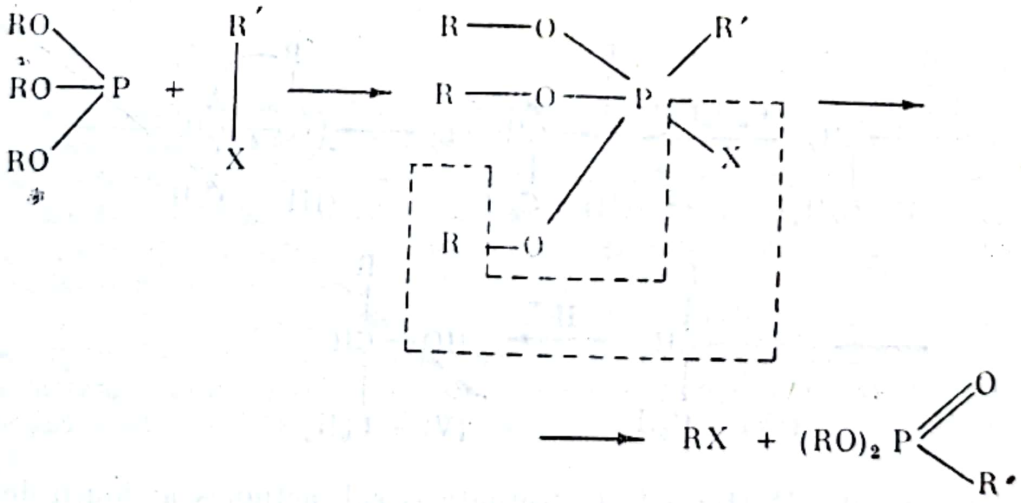


Reacția se produce și sub acțiunea hidracizilor



Transpoziția Arbuzov se folosește foarte mult în sinteza compușilor organici ai fosforului [53]. Mecanismul ei nu este însă suficient studiat.

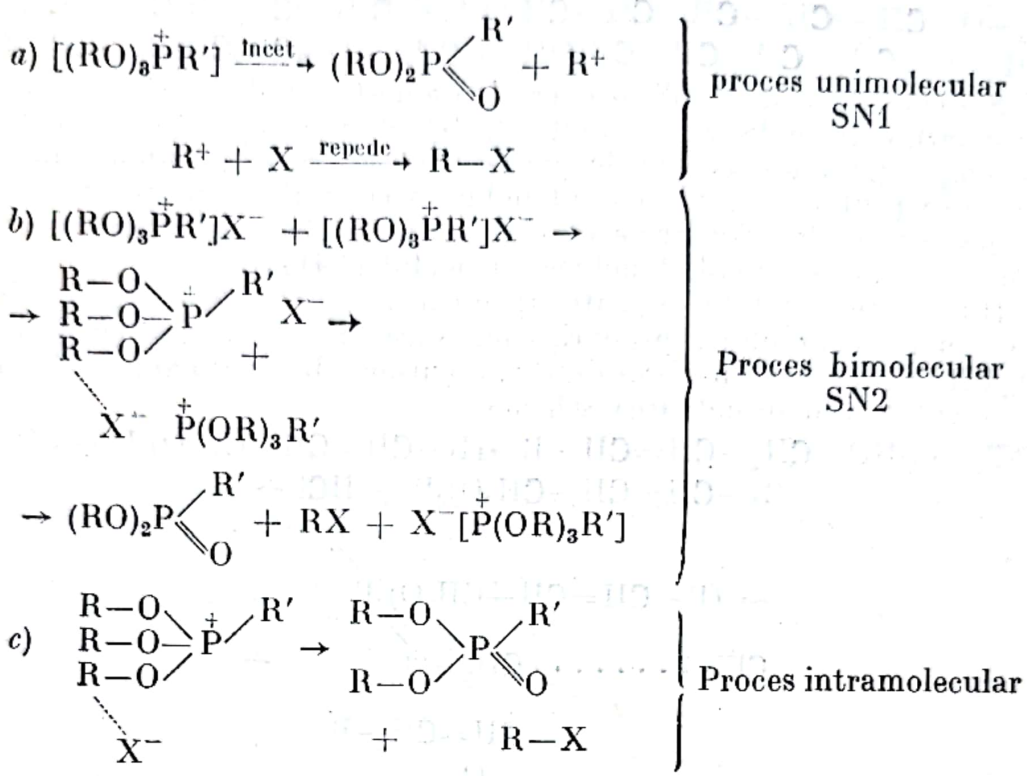
În formă generală această reacție se reprezintă de obicei prin următoarea schemă



O confirmare a acestei concepții asupra mersului reacției constă în formarea unui produs de adiție stabil al iodurii de metil la trifenilfosfit, care dă la descompunere termică esterul difenilic al acidului metilfosfinic.

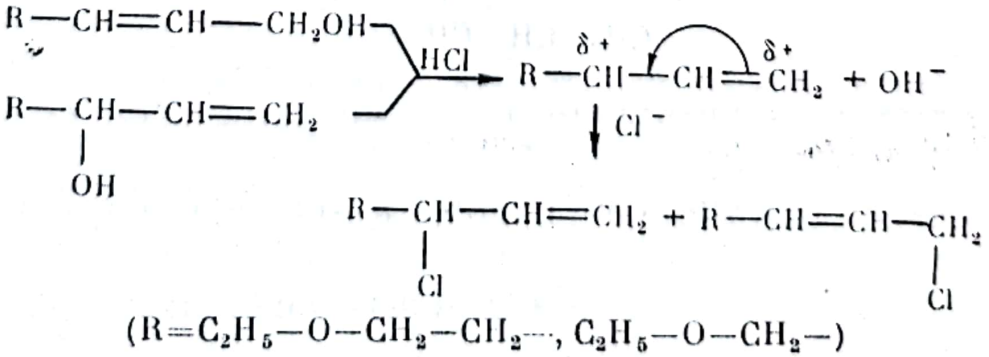
Produsul de adiție a halogenurii de alchil la esterul acidului fosforos are, probabil, o structură ionică $[(RO)_3\overset{+}{P}R']X^-$; mersul ulterior al reacției constă în migrarea radicalului R sub formă de cation, de la oxigen la anionul X.

Se poate presupune că, în funcție de structura radicalului R și de condițiile de reacție, acest proces se va produce pe una din următoarele trei căi



Pentru a afla după care anume din cele trei mecanisme de mai sus decurge transpoziția, s-au studiat reacțiile hidracizilor și ale halogenurilor de alchil cu esterii acidului fosforos optic activi (obținuți din alcooli optic activi). Sub acțiunea acidului clorhidric și a iodurii de etil asupra tri-(2-octil)-fosfitului obținut din (+)-2-octanol se formează (—)-2-clor-, respectiv, (+)-2-iodoctan cu configurație inversată [54]. Producerea inversiei arată că reacția este bimoleculară.

A. N. Pudovik [55] a cercetat reacțiile halogenurilor de alchil și ale hidracizilor cu esterii acidului fosforos care conțin radicali alilici asimetrici. Acest autor pornea de la faptul stabilit de el că sub acțiunea acidului clorhidric asupra etoxipentenolilor și etoxibutenolilor izomeri, primari și secundari, care dau carbocationi identici în reacțiile de tip SN1, se formează amestecuri de cloruri cu compoziție identică



S-a studiat reacția următoarelor perechi de alcooli cu triclorura de fosfor:

$C_2H_5-O-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2OH$ și $C_2H_5OCH_2CH_2CHOHCH=CH_2$

$C_2H_5-O-CH_2-CH=CH-CH_2OH$ și $C_2H_5-O-CH_2CHOH-CH=CH_2$

S-a constatat că alcoolii izomeri dau amestecuri de clorderivați primari și secundari, care se deosebesc mult între ele după compoziția lor. În același timp compoziția amestecurilor de clorderivați care se obțin sub acțiunea PCl_3 asupra etoxipentenolilor și etoxibutenolilor secundari se apropie foarte mult de amestecurile de clorderivați ce se formează în reacția de mai sus a etoxipentenolilor și etoxibutenolilor cu acidul clorhidric.

Din aceste rezultate se poate trage concluzia că interacțiunea anionilor de clor cu radicalii alilici primari, care intră în compoziția ionului pozitiv $[(RO)_3PR']^+$ se produce mai ales după mecanismul bimolecular; acesta poate fi reprezentat prin următoarea schemă

$$PCl_3 + 3HO-CH_2-CH=CH-R \rightarrow (R-CH=CH-CH_2O)_3P + 3HCl;$$

$$(R-CH=CH-CH_2O)_3P + HCl \rightarrow$$

$$\rightarrow (R-CH=CH-CH_2O)_2\overset{+}{\underset{H}{P}}$$

$$Cl^- \cdots\cdots\cdots CH_2-O \quad \rightarrow$$

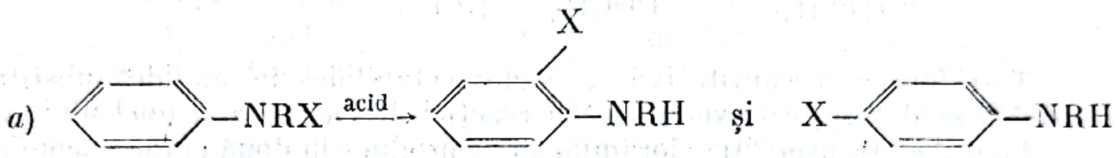
$$\quad\quad\quad

Mecanismul transpoziției Arbuzov necesită cercetări suplimentare. Astăzi însă este clar că mecanismul acestei reacții poate fi diferit, în funcție de structura substanțelor ce reacționează și de condițiile de efectuare a experiențelor.

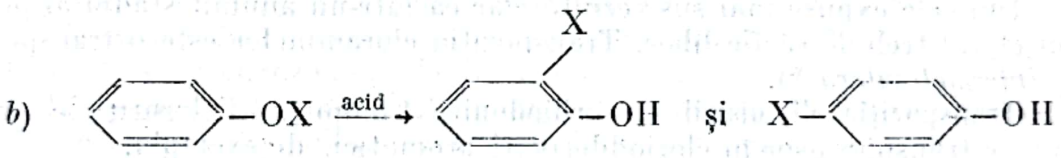
TRANSPOZIȚII ÎN SERIA AROMATICĂ

Se cunoaște un număr mare de exemple de compuși aromatici, în care atomii sau grupele de atomi, legate de azotul sau oxigenul substituentului, migrează în pozițiile *orto* sau *para* ale nucleului aromatic sub influența acizilor. Vom denumi reacțiile de acest gen *transpoziții aromatice.*

Ele pot fi înglobate în următoarele două scheme



(X=Cl, Br, I, NO_2, NO, N_2Ar, NRAr, Alk, OH, SO_3H; R=H, Alk)



(X=alchil și acil)

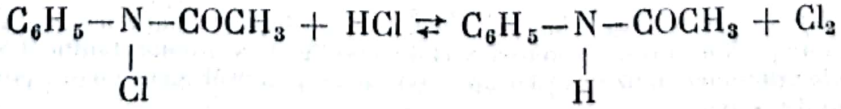
În acest paragraf se vor cerceta transpozițiile aromatice intermoleculare, electrofile și nucleofile, și transpozițiile aromatice intramoleculare.

TRANSPOZIȚII ELECTROFILE ÎN SERIA AROMATICĂ

Din transpozițiile aromatice electrofile (cationotrope) fac parte transpozițiile în care grupa ce migrează trece de la substituent la nucleul aromatic ca o particulă electrofilă, fără electronii prin care a fost legată de catena laterală.

Transpoziția cloraminelor. N-cloracetanilida (C_6H_5-NCl-$COCH_3$) se transformă sub acțiunea acidului clorhidric aproape cantitativ într-un amestec de *o-* și *p*-cloracetanilide (56).

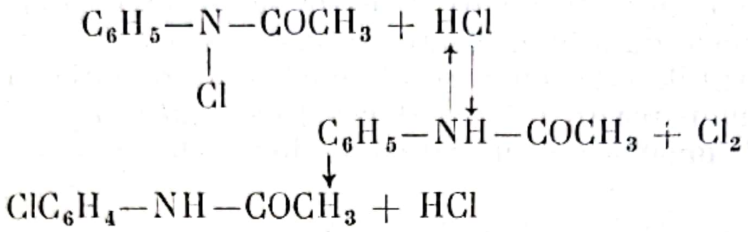
Acidul clorhidric este singurul agent, care produce această transpoziție; raportul între izomerii *orto* și *para*, ce se formează în reacție este același ca la clorurarea directă a acetanilidei [57]. S-a găsit de asemenea [58] că în soluții apoase acide se stabilește echilibrul



Din aceste fapte rezultă clar că transpoziția cloraminelor se produce în două etape : la început, în reacția reversibilă a N-cloracetanilidei cu acidul clorhidric se formează clor care reacționează apoi cu acetanilida, intrînd în nucleul aromatic în conformitate cu regulile de orientare

$$Cl_2 + C_6H_5NHCOCH_3 \rightarrow ClC_6H_4NHCOCH_3 + HCl$$

În ansamblul lui procesul decurge după schema

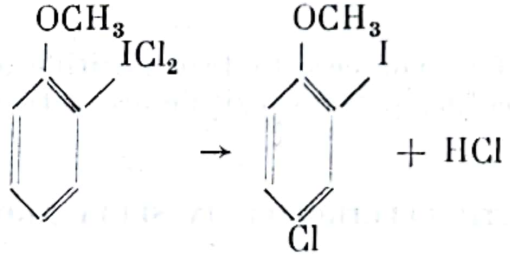


Transformarea cantitativă a N-cloracetanilidei în anilide substituite în nucleu se datorește ireversibilității reacției de clorurare a nucleului.

Faptul că transpoziția cloraminelor se produce în două etape se confirmă prin aceea că în prezența acidului clorhidric N-cloracetanilida este un excelent agent de clorurare a aminelor aromatice, a anilidelor și fenolilor [59].

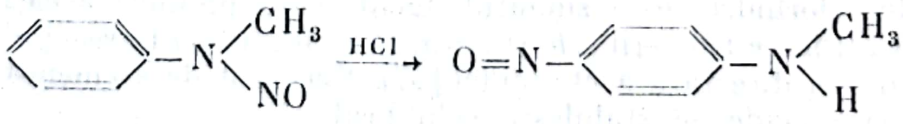
Din cele expuse mai sus rezultă clar că într-un anumit stadiu al procesului clorul trebuie să fie liber. Transpoziția cloraminelor este o transpoziție net *intermoleculară* *).

Transpoziția diclorurii de ariliodoniu. Compușii diclorurii de ariliodoniu se transpun ușor în cloriodderivați aromatici, de exemplu.



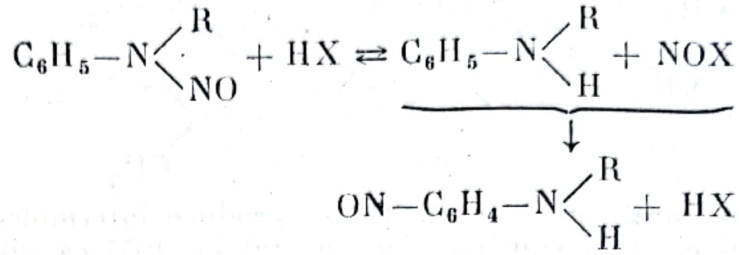
Caracterul *intermolecular* al acestei transpoziții a fost dovedit prin clorurarea acetanilidei cu diclorură de ariliodoniu [61].

Transpoziția nitrozaminelor. Nitrozaminele din seria aromatică se transpun în prezența acidului clorhidric sau bromhidric, cu formarea unor produși de reacție izomeri, în care grupa nitrozo se găsește în nucleu [62], de exemplu



*) Nu este exclus să existe condiții în care transpoziția cloraminelor să decurgă intramolecular. Astfel, este posibil ca transformarea N-cloracetanilidei, N-bromacetanilidei, N-iodformanilidei și N-brombenzanilidei în dizolvanți neapoși (clorbenzen, anisol) să fie un proces intramolecular într-un singur timp [60].

Transpoziția are caracter *intermolecular* și se produce probabil după următoarea schemă

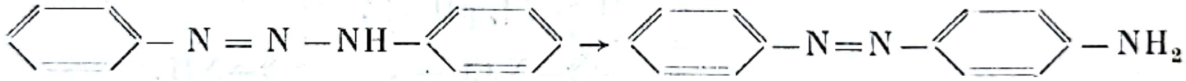


La început, sub acțiunea acidului, se produce scindarea nitrozaminei în amină secundară și halogenură de nitrozil. În a doua etapă a transpoziției, halogenura de nitrozil (sau produșii de transformare a acesteia) nitrozează amina în nucleu.

Datele experimentale confirmă acest mecanism intermolecular al transpoziției. Astfel, în unele cazuri, cînd randamentul în produs transpus era scăzut, el s-a putut mări prin adăugarea azotitului de sodiu în amestecul de reacție [63]. Dimpotrivă, la efectuarea transpoziției în prezența ureei (care leagă NOX sau produșii ei de transformare), nu se formează substanțe nitrozate la carbon, ci se obțin numai amine secundare [64].

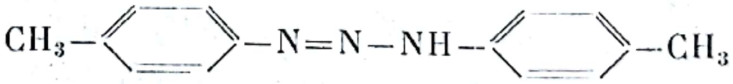
În sfîrșit, în timpul transpoziției grupa nitrozo poate intra și într-o altă moleculă. Astfel, sub acțiunea unei soluții alcoolice de acid clorhidric asupra N-nitrozo-N-metilanilinei, în prezența dimetilanilinei, se formează metilanilină și p-nitrozodimetilanilină (65].

Transpoziția diazoaminobenzenului. Diazoaminobenzenul, care se formează din clorură de fenildiazoniu și anilină, se transformă la încălzirea cu clorhidrat de anilină în *p*-aminoazobenzen

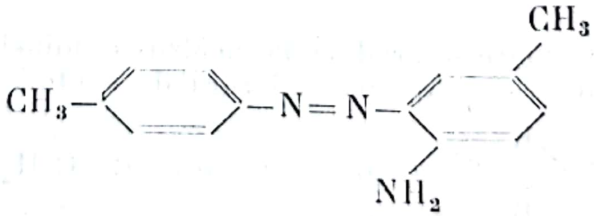


În acest caz, grupa $C_6H_5—N_2$ migrează de la atomul de azot la atomul de carbon din poziția *para* a nucleului benzenic.

Din diazoaminotoluen



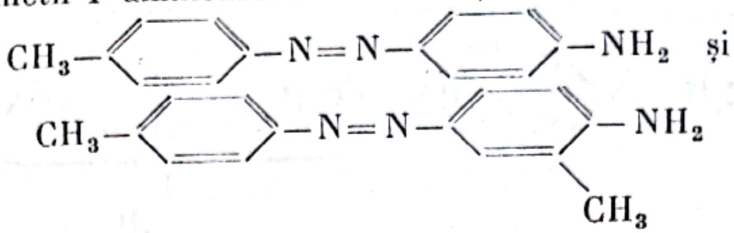
în care poziția *para* este ocupată, se formează în prezența clorhidratului de *p*-toluidină, cu randament mic, 4',5-dimetil-2-aminoazobenzen.



în care grupa $C_7H_7—N_2$ migrează în poziția *orto* față de grupa amino.

La încălzirea diazoaminotoluenului cu clorhidrat de anilină sau de *o*-toluidină grupa $CH_3H_6H_4—N_2$ migrează în nucleul anilinei sau *o*-toluidinei,

formîndu-se 4-metil-4′-aminoazobenzen sau 3,4′-dimetilaminoazobenzen [66]



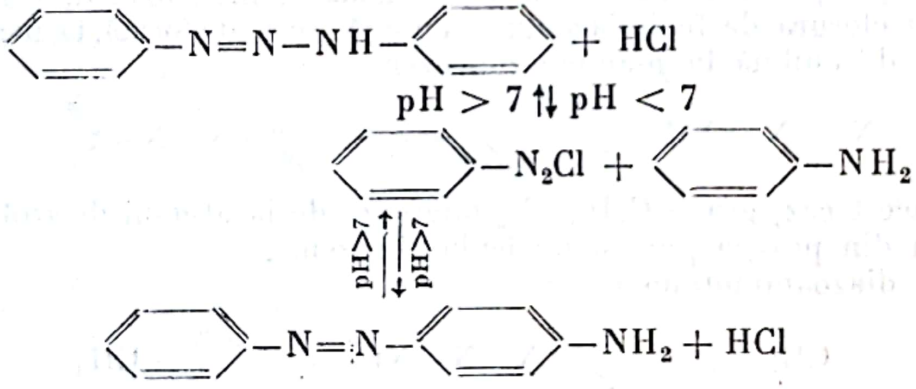
Aceste date arată că transpoziția se produce intermolecular.

La studiul cineticii transpoziției s-a stabilit [67] că viteza de transformare a diazoaminobenzenului este proporțională cu concentrația clorhidratului de anilină; dacă însă în locul clorhidratului se iau alte săruri de anilină, viteza procesului se schimbă în funcție de tăria acidului legat de anilină. De aici rezultă că la transpoziție participă acidul liber.

Dacă se încălzește diazoaminobenzen în mediu acid, în prezență de β-naftol, se poate izola anilină și produsul de cuplare a clorurii de fenildiazoniu cu β-naftolul (benzenazonaftol) cu randament de 90% față de cel teoretic [68].

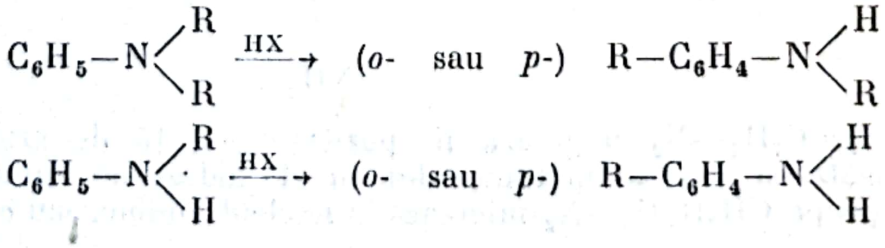
Pe de altă parte s-a găsit [69] că reacția clorurii de fenildiazoniu cu anilina în mediu neutru, slab alcalin sau slab acid urmează două direcții independente, dintre care una duce la diazoaminobenzen, iar cealaltă la *p*-aminoazobenzen. Creșterea aciditățiii favorizează cea de-a două direcție, care devine predominantă la atingerea unei anumite concentrații de acid.

Toate aceste date duc la concluzia că transpoziția diazoaminobenzenului are loc cu formarea intermediară a clorurii de arildiazoniu și a aminei libere, care cuplează apoi între ele



Transpoziția alchilanilinelor. La încălzirea clorhidraților, bromhidraților și iodhidraților alchil- și dialchilanilinelor (și a sărurilor de feniltrialchilamoniu) la 250—350°C, grupele alchil migrează în pozițiile *orto* sau *para* ale nucleului aromatic [70].

Aceeași transformare se produce la încălzirea aminelor cu sărurile metalice, de exemplu cu clorura de zinc, clorura de cadmiu, clorura de cobalt

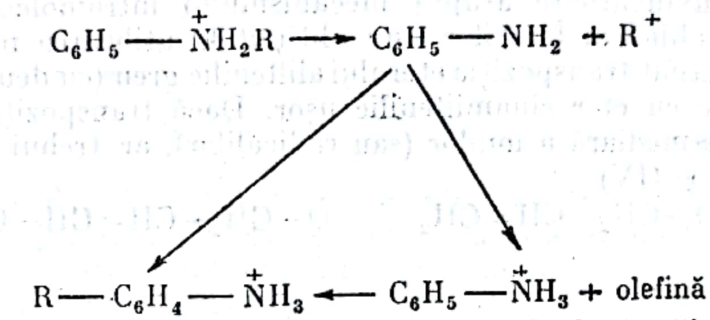


Această transpoziție este foarte importantă, deoarece ea constituie o metodă excelentă de sinteză a homologilor anilinei.

Reacția începe, probabil, cu eliminarea grupei alchil sub formă de cation [71]; acest cation alchilează apoi nucleul aromatic. Produșii secundari care se formează, olefinele și halogenurile de alchil, sînt produși normali de transformare a cationilor alchil

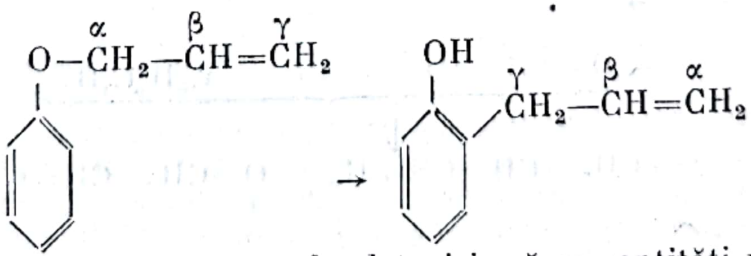
$$C_nH_{2n+1}^{+} \begin{cases} \longrightarrow C_nH_{2n} + H^+ \\ \xrightarrow{HX} C_nH_{2n+1}X + H^+ \end{cases}$$

În cazul grupelor alchil ramificate, formarea olefinei prezintă o importanță mare, deoarece transpoziția se produce în măsură mai mare prin alchilarea nucleului aromatic cu această olefină [72], decît cu cationul respectiv. Mecanismul general al transpoziției poate fi reprezentat prin următoarea schemă



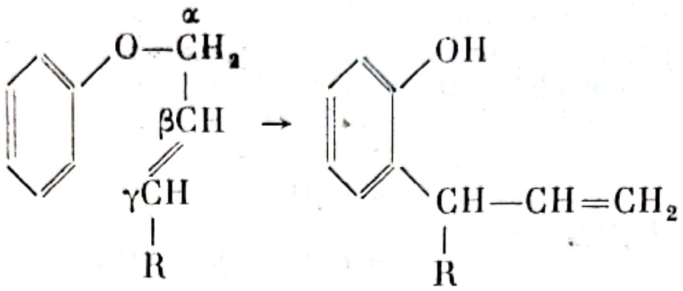
Necesitatea de a admite, în cazul general, două căi pe care se poate produce transpoziția produsului se confirmă experimental. Astfel, la încălzirea bromhidratului sau iodhidratului de metilanilină la 300°C în vas deschis se formează cu randament mare toluidine, în timp ce încălzirea clorhidratului de *terț.*-butilanilină la 212°C (sau încălzirea bazei libere cu clorură de cobalt) duce în aceleași condiții la formarea *p*-amino-*terț.*-butilbenzenului cu randament extrem de mic; aceasta se datorește faptului că izobutena care se formează cu randament mare se elimină din masa de reacție și nu alchilează nucleul aromatic.

Transpoziția alchil-arileterilor (transpoziția Claisen). Claisen a arătat [73] că la încălzirea eterilor alilici ai fenolilor la 200°C se formează fenoli alchilați în nucleu. Grupa alilică migrează de la atomul de oxigen la un atom de carbon al nucleului benzenic, intrînd de preferință în poziția *otro*. Astfel, eterul alilfenilic se transformă în *o*-alilfenol



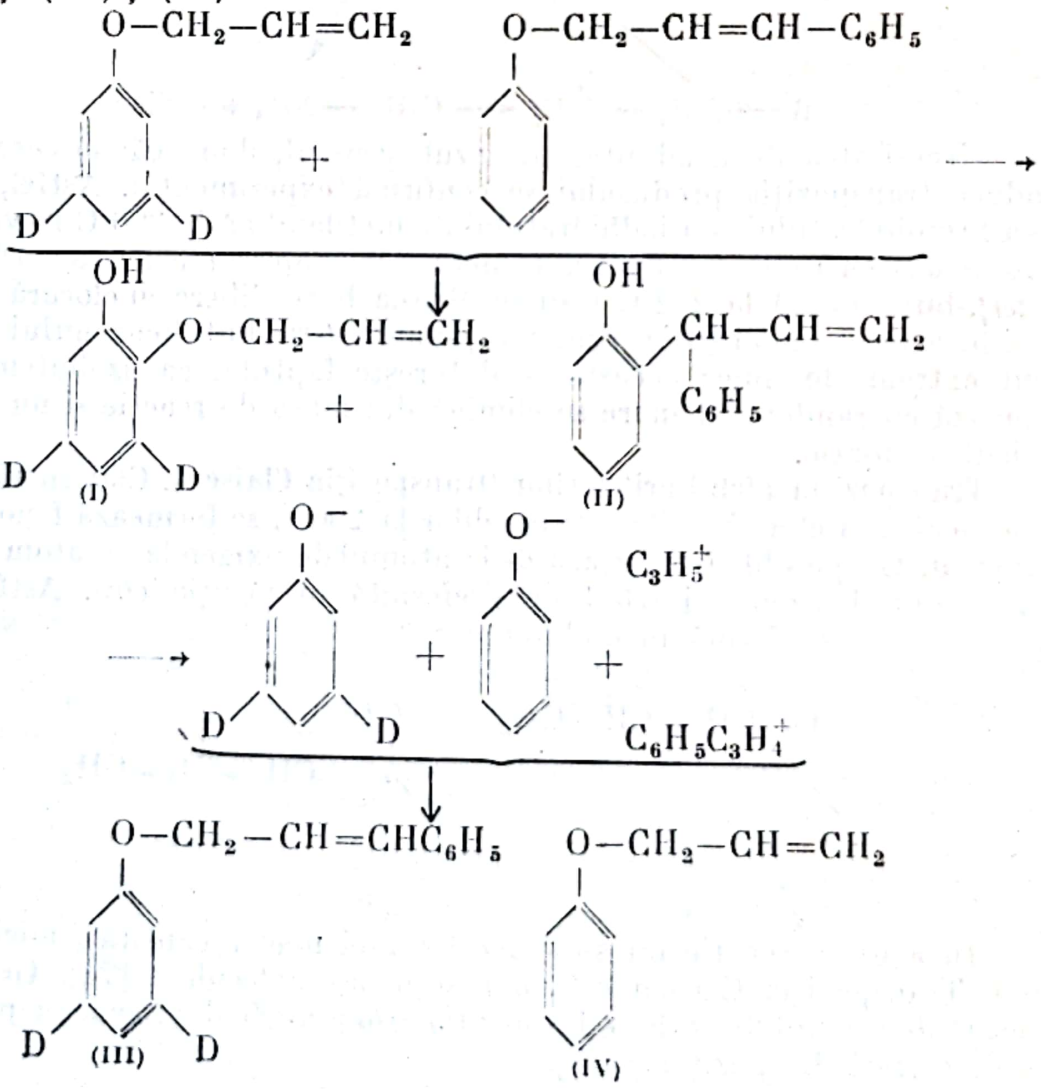
În această reacție nu s-au decelat nici măcar cantități mici de *p*-alilfenol. Transpoziția Claisen este o reacție unimoleculară [74]. Grupa alilică se leagă de atomul de carbon din poziția *orto* a nucleului benzenic prin atomul său de carbon din poziția γ [75].

Aceasta rezultă, de exemplu, din următoarea transpoziție



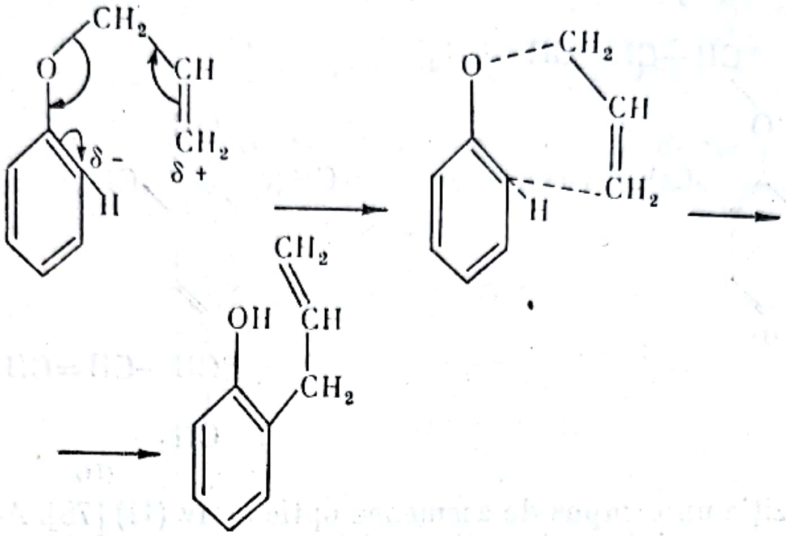
Migrarea grupei alil (simplă sau substituită) la atomul de carbon din poziția *orto* este un proces *intramolecular*. Astfel, la încălzirea unui amestec de eter cinamilfenilic și de eter alil-β-naftilic, fiecare compus se transpune independent; nu se observă intrarea grupei alchenil într-un alt nucleu.

Dovezi convingătoare asupra mecanismului intramolecular al transpoziției eterilor alilici ai fenolilor s-au obținut la utilizarea metodei cu izotopi [76]. S-a efectuat transpoziția eterului alilfenilic greu (cu deuteriu în poziția *meta*) în amestec cu eter cinamilfenilic ușor. Dacă transpoziția ar avea loc cu formarea intermediară a ionilor (sau radicalilor), ar trebui să se formeze și compușii (III) și (IV)

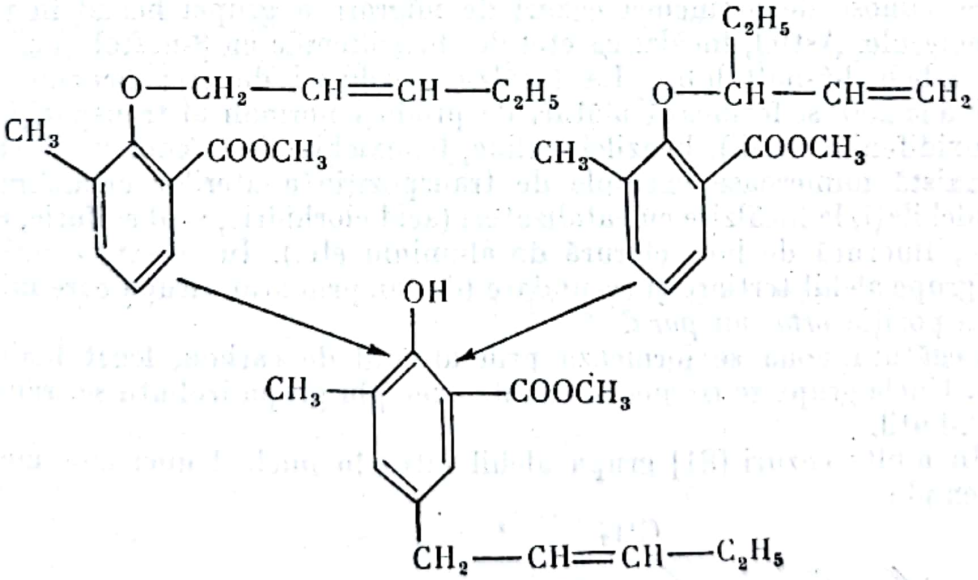


În realitate se formează numai compușii (I) și (II).

Prin urmare, mecanismul transpoziției eterilor alilici ai fenolilor poate fi reprezentat prin următoarea schemă



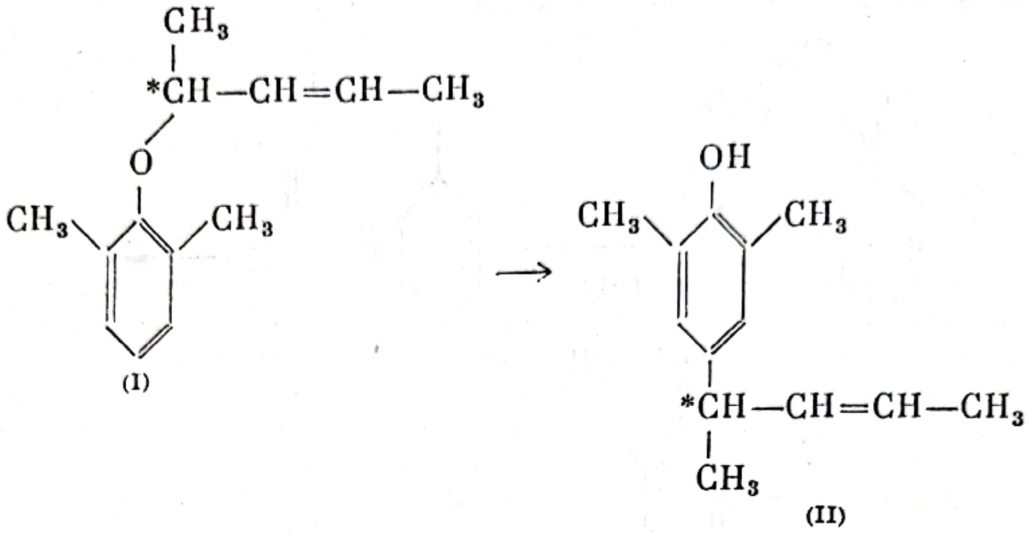
Dacă pozițiile *orto* sînt ocupate cu substituenți, grupa legată de oxigen migrează în poziția *para* [72], dar în acest caz ea se poate lega de atomul de carbon din poziția *para* a nucleului, atît prin intermediul atomului de carbon din poziția γ, cît și din poziția α



Dacă poziția *para* și ambele poziții *orto* sînt ocupate (ca în cazul eterilor aliltrialchilfenilici), la încălzire se degajă olefină.

După toate probabilitățile, mecanismul migrării în poziția *para* se deosebește fundamental de mecanismul migrării în poziția *orto*. Nu există însă motive să se creadă că acest proces este intermolecular și că la început grupa alchil se desparte complet de moleculă, substituind apoi hidrogenul din poziția *para*. O asemenea ipoteză este infirmată de faptul că la migrare în poziția

para grupa alilică (simplă sau substituită) nu trece în molecula dizolvantului, de exemplu a dietilanilinei. Eterul optic activ (I)



(I) (II)

dă la transpoziție un compus de asemenea optic activ (II) [78]. Aceasta arată că legătura cu atomul de carbon din poziția *para* a nucleului benzenic începe să se formeze înaintea ruperii legăturii eterice.

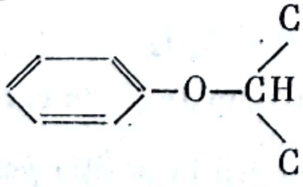
Se cunosc cazuri de migrare a grupei *terț.*-alchil sau benzil de la oxigen la pozițiile *o* sau *p* ale nucleului. Noua legătură se formează prin același atom de carbon care a fost legat de oxigen [79].

Se cunosc de asemenea cazuri de migrare a grupei benzil în nucleul altei molecule. Astfel, încălzirea eterului benzilfenilic cu β-naftol duce la formarea α-benzil-β-naftolului. La încălzirea soluției de eter benzilfenilic în chinolină la 250° se formează alături de produși normali al transpoziției (*o* și *p*-hidroxidifenilmetanii), benzilchinoline, fenoxichinoline, fenol și toluen [80].

Există numeroase exemple de transpoziție a aterilor alchilfenilici în fenoli alchilați, la încălzire cu catalizatori (acid clorhidric, acid sulfuric, clorură de zinc, fluorură de bor, clorură de aluminiu etc.). În aceste condiții pot migra grupe alchil terțiare și secundare (dar nu primare). Grupa care migrează intră în poziția *orto* sau *para*.

Legătura nouă se formează prin atomul de carbon, legat înainte de oxigen. Unele grupe se izomerizează, de exemplu grupa izobutil se transformă în *terț.*-butil.

În multe cazuri [81] grupa alchil intră în nucleul unei alte molecule, de exemplu



$$\xrightarrow{BF_3} (o\text{- și } p)\ \text{izo-}\ C_3H_7C_6H_4OH +$$

$$+\ C_6H_5OH +\ (o\text{- și } p)\ \text{izo-}\ C_3H_7C_6H_4OC_3H_7$$

$$C_6H_5{-}CH_2{-}O{-}C_6H_5 \xrightarrow[[C_6H_5OCH_3]]{ZnCl_2} (o\text{- și } p)\ C_6H_5CH_2C_6H_4OH +$$

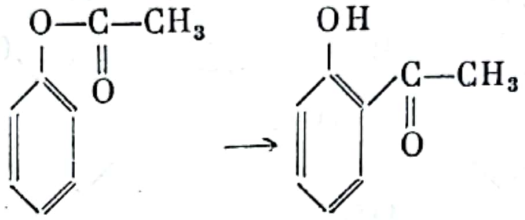
$$+\ (o\text{- și } p)\ C_6H_5CH_2C_6H_4OCH_3$$

Scanned with OKEN Scanner

Nu există nici o îndoială că toate aceste transpoziții catalitice, ca și transpozițiile termice ale benzil- și *terț.*-alchilarileterilor sînt procese *intermoleculare.*

Există date care permit să se presupună că grupele alchil migrează ca radicali neutri. Astfel, Hickinbotom [82] a găsit că la încălzirea eterului benzilfenilic cu chinolină, grupele benzil, și fenoxi atacă aceleași poziții ale nucleului chinolinic.

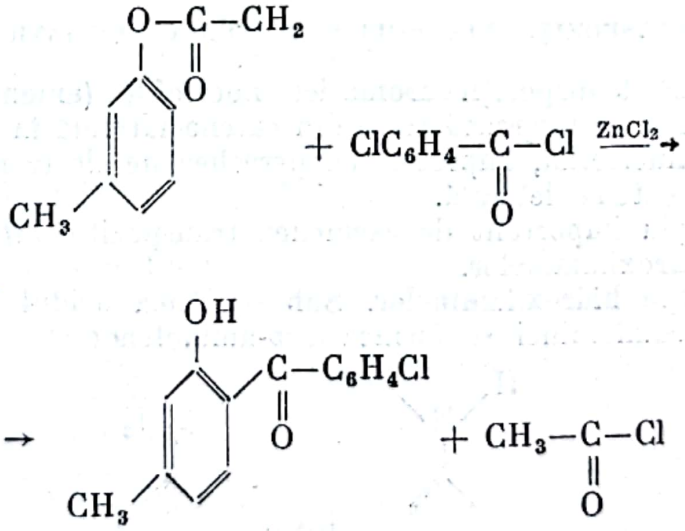
Transpoziția esterilor fenolilor (transpoziția Friess). La încălzirea esterilor fenolilor cu clorură de aluminiu, clorură de zinc sau clorură ferică se formează *o*- și *p*-hidroxicetone, de exemplu



Această transpoziție se numește transpoziție Friess.

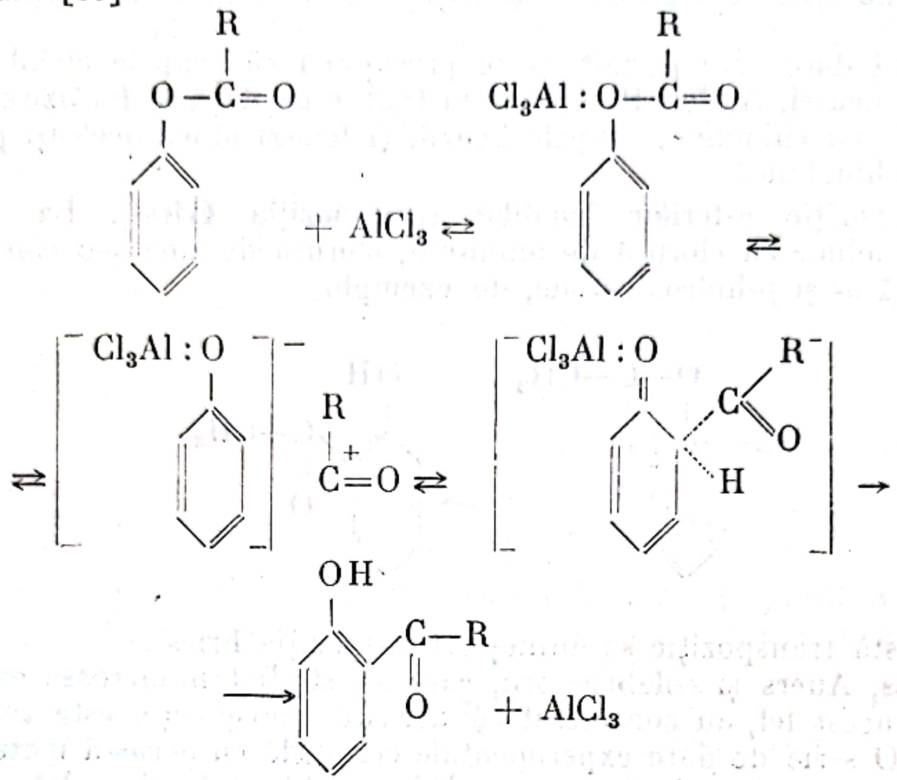
Friess, Auers și colaboratorii, care au studiat numeroase exemple de reacții de acest fel, au considerat că această transpoziție este *intramoleculară* [83]. O serie de date experimentale concordă cu această ipoteză.

Există însă dovezi că grupa acil devine liberă în timpul transpoziției. Astfel, încălzirea unui amestec de *m*-tolilacetat și clorură de *m*-clorbenzoil cu clorură de zinc duce la formarea unor derivați de benzofenonă [84]; prin urmare se produce înlocuirea grupei acetil cu grupa clorbenzoil



Dintre schemele *intermoleculare* propuse pentru explicarea transpoziției Friess merită mai multă atenție schema potrivit căreia la interacțiunea esterului cu clorura de aluminiu se formează mai întîi un produs de adiție, care

se transformă apoi în cation acil. Acesta din urmă acilează nucleul în pozițiile *orto* și *para* [85]



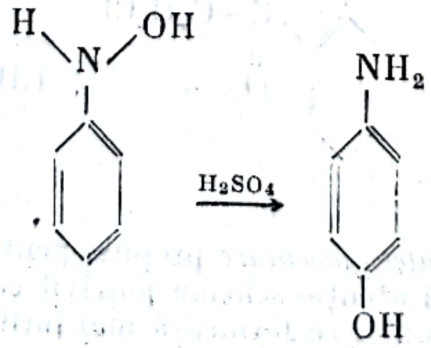
Intrarea grupei acil în nucleu este o reacție electrofilă obișnuită. Aceasta se confirmă prin faptul că substituenții de ordinul I o ușurează. Astfel, la activarea poziției *orto* a esterilor fenilici prin grupe puternic respingătoare de electroni, transpoziția se poate produce chiar la temperatură joasă.

TRANSPOZIȚII NUCLEOFILE ÎN SERIA AROMATICĂ

Se numesc transpoziții aromatice nucleofile (anionotrope) transpoziții în care grupa ce migrează trece din catena laterală în nucleul aromatic ca o particulă nucleofilă, împreună cu perechea de electroni prin care ea a fost legată de catena leterală.

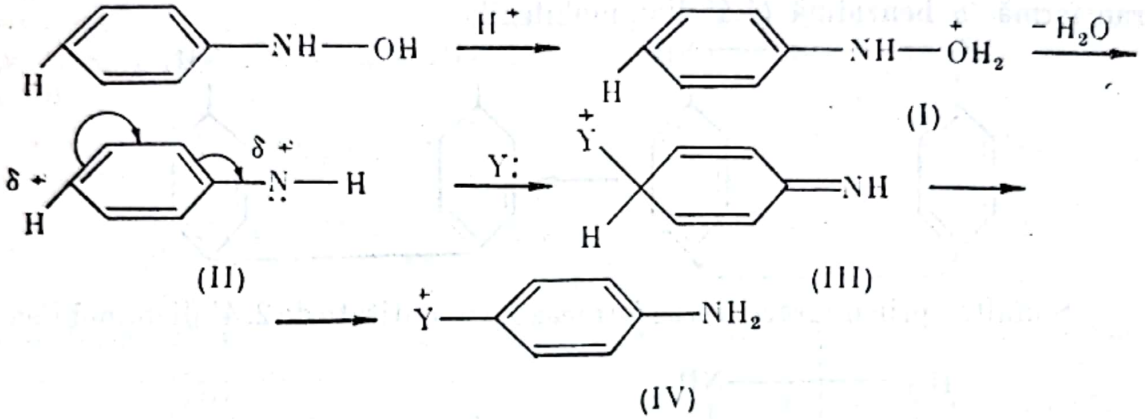
Un exemplu important de asemenea transpoziție *intermoleculară* este transpoziția hidroxilaminelor.

Transpoziția hidroxilaminelor. Sub acțiunea acidului sulfuric diluat asupra fenilhidroxilaminei se formează *p*-aminofenol



Această transpoziție a fost descoperită și studiată amănunțit de Bamberger [86].

Conform concepțiilor moderne [87] transpoziția hidroxilaminelor este o reacție nucleofilă *intermoleculară*. În primul stadiu al reacției hidroxilamina adiționează un proton, cu formarea unui cation de oxoniu (I). Acesta pierzînd apă se transformă în cationul (II), în care atomul de carbon, din poziția *para* are o sarcină pozitivă parțială. Cationul (II) reacționează apoi cu molecula reactantului nucleofil; de obicei se formează un compus nestabil (III), din care se obține produsul final izomer (IV), prin migrarea protonului de la atomul de carbon din poziția *para* la atomul de azot

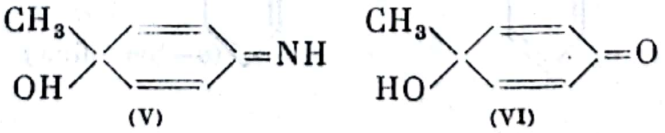


(I) (II) (III) (IV)

Datele experimentale concordă cu acest mecanism de reacție. Astfel, o serie de date confirmă faptul că poziția *para* a cationului (II) poate fi atacată nu numai de molecula de apă care s-a eliminat, ci și de alți reactanți nucleofili care se găsesc în amestecul de reacție. La transpoziția fenilhidroxilaminei sub acțiunea acidului sulfuric apos se formează ca produs principal *p*-aminofenol. La adăugarea alcoolului metilic se formează însă ca produși secundari *o*- și *p*-anisidine; la adăugarea alcoolului etilic se formează *o*- și *p*-fenetidine. La transpoziția sub acțiunea acidului clorhidric se formează ca produși secundari *o*- și *p*-cloraniline. În prezența fenolului se formează *p*, *p'* -HOC_6H_4-C_6H_4-NH_2 și C_6H_5-NH-C_6H_4-OH (*p*), iar în prezența anilinei, C_6H_5—NH—C_6H_4—NH_2 (*p*).

Apariția în produsul final a altor grupe decît hidroxilul arată că această transpoziție este un proces intermolecular. Deoarece aceste grupe sînt furnizate de molecule nucleofile (și de anioni), ca alcoolul metilic, alcoolul etilic, clorul, fenolul, anilina este necesar să se presupună că în timpul transpoziției se formează un produs intermediar electrofil (cationul II) care reacționează cu moleculele nucleofile.

În unele cazuri Bamberger a reușit să constate formarea unui produs intermediar de tipul compusului (III). Astfel, la transpoziția *p*-tolilhidroxilaminei în soluții apoase de acizi la temperatură joasă s-au putut izola iminochinolul (V) și chinolul (VI)



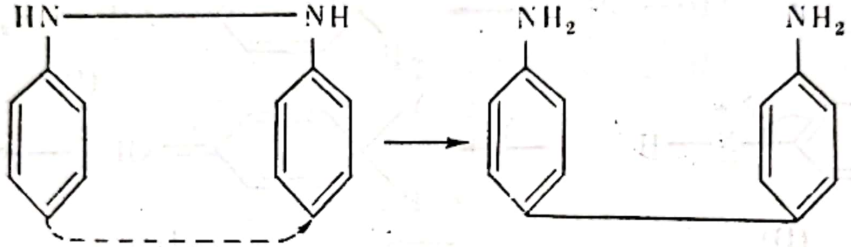
(V) (VI)

În aceste cazuri, formarea produsului final al reacției de tipul (IV) prin transformare prototropă este imposibilă, deoarece locul hidrogenului este ocupat de grupa metil.

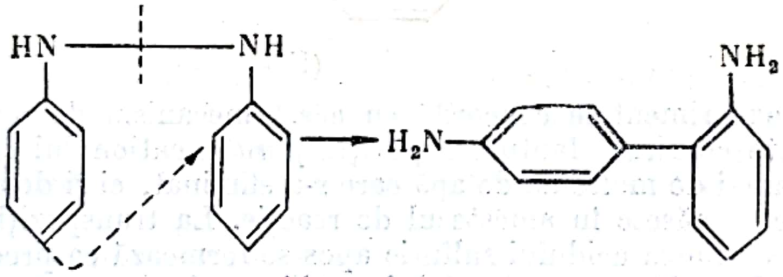
TRANSPOZIȚII AROMATICE INTRAMOLECULARE

Dintre transpozițiile aromatice intramoleculare se vor cerceta patru, care sînt cele mai importante și cele mai studiate: transpoziția benzidinică, transpoziția nitraminelor, transpoziția acizilor sulfamici și transpoziția sărurilor de benziltrialchilamoniu și benzildialchilsulfoniu.

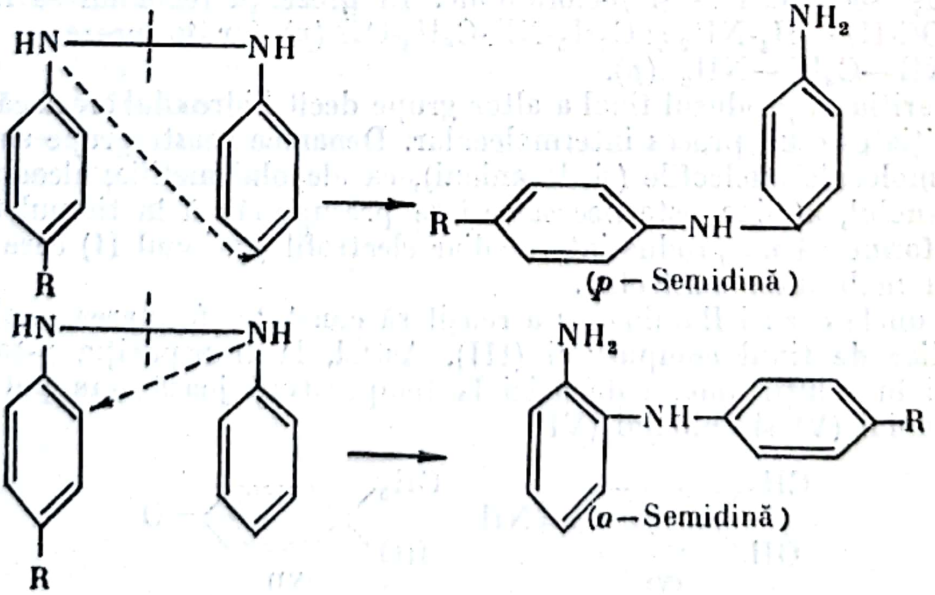
Transpoziția benzidinică. Sub influența acizilor, hidrazobenzenul se transformă în benzidină (4,4′-diaminobifenil)



Simultan prin migrare *orto* se formează și o cantitate de 2, 4′-diaminobifenil



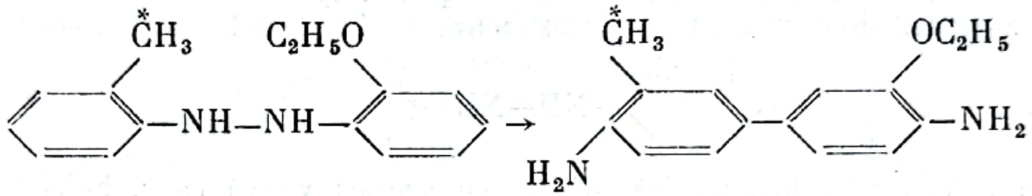
Dacă în molecula hidrazobenzenului inițial una sau ambele poziții *para* sînt ocupate de substituenți, în locul benzidinei se formează *orto*- și *para*-semidine



Primele explicații ale transpoziției benzidinice se bazau pe ipoteza că la început se produce ruperea legăturii azot-azot, cu formarea a doi radicali liberi [88] sau a doi ioni [89]. Interacțiunea acestora ar duce la formarea benzidinei.

Astăzi însă s-a stabilit cu precizie că transpoziția are un caracter *intramolecular* și că în timpul transpoziției nu se formează din hidrazobenzen fragmente (radicali sau ioni) care să existe ca particule cinetice independente.

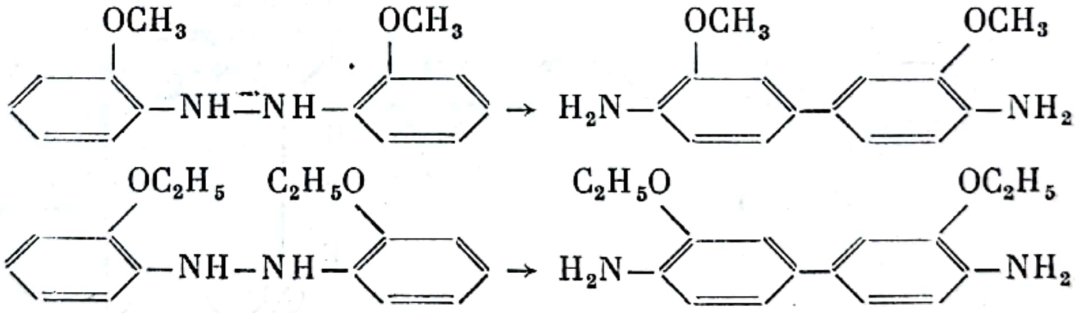
Absența radicalilor liberi în timpul transpoziției s-a dovedit [90] prin cercetarea transpoziției benzidinice a 2-metil-2′-etoxihidrazobenzenului, care conține un atom de carbon radioactiv în grupa metil. După efectuarea transpoziției acestei substanțe în amestecul de reacție s-a adăugat 3,3′-dimetilbenzidină (toluidină) obișnuită care a fost apoi izolată. Ea s-a dovedit neradioactivă, ceea ce înseamnă că la transpoziția 2-metil-2′-etoxihidrazobenzenului



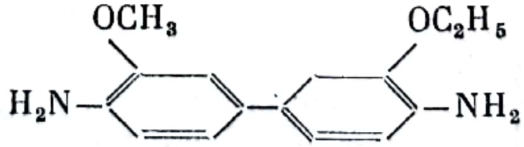
nu se formează radicali liberi o-C^*H_3—C_6H_4—NH deoarece în caz contrar ar putea reacționa unul cu altul, dînd *o*-toluidină radioactivă.

Cercetarea transpoziției 2,2′-dimetoxihidrazobenzenului și a 2,2′-dietoxihidrazobenzenului [91] arată că în timpul transpoziției benzidinice nu se formează ioni liberi.

Fiecare din aceste substanțe se transpune în amestec independent de cealaltă substanță prezentă; ca urmare se obțin doi produși de reacție



Dacă grupele care migrează (ionii) ar exista un timp în stare liberă, ar trebui să se formeze și o a treia substanță



deoarece, dacă primele două substanțe s-ar forma prin reacțiile heterolitice a două molecule simetrice

$$A^+ + A^- \rightarrow AA$$
$$B^+ + B^- \rightarrow BB$$

nimic nu ar trebui să împiedice formarea unei a treia substanțe printr-o reacție heterolitică analogă

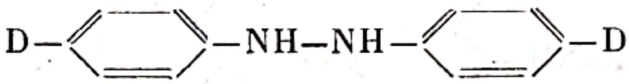
$$\begin{matrix} A^+ + B^- \\ A^- + B^+ \end{matrix} \searrow\nearrow AB$$

Transpoziția benzidinică este o reacție de ordinul III. Viteza ei este proporțională cu concentrația hidrazobenzenului și cu pătratul concentrației ionilor de hidrogen [92]

$$v = \alpha\,[C_6H_5NHNHC_6H_5]\,[H^+]^2$$

Probabil că la etapa lentă, determinată de viteză, participă un acid „dublu conjugat", cationul $Ar-\overset{+}{N}H_2-\overset{+}{N}H_2-Ar$.

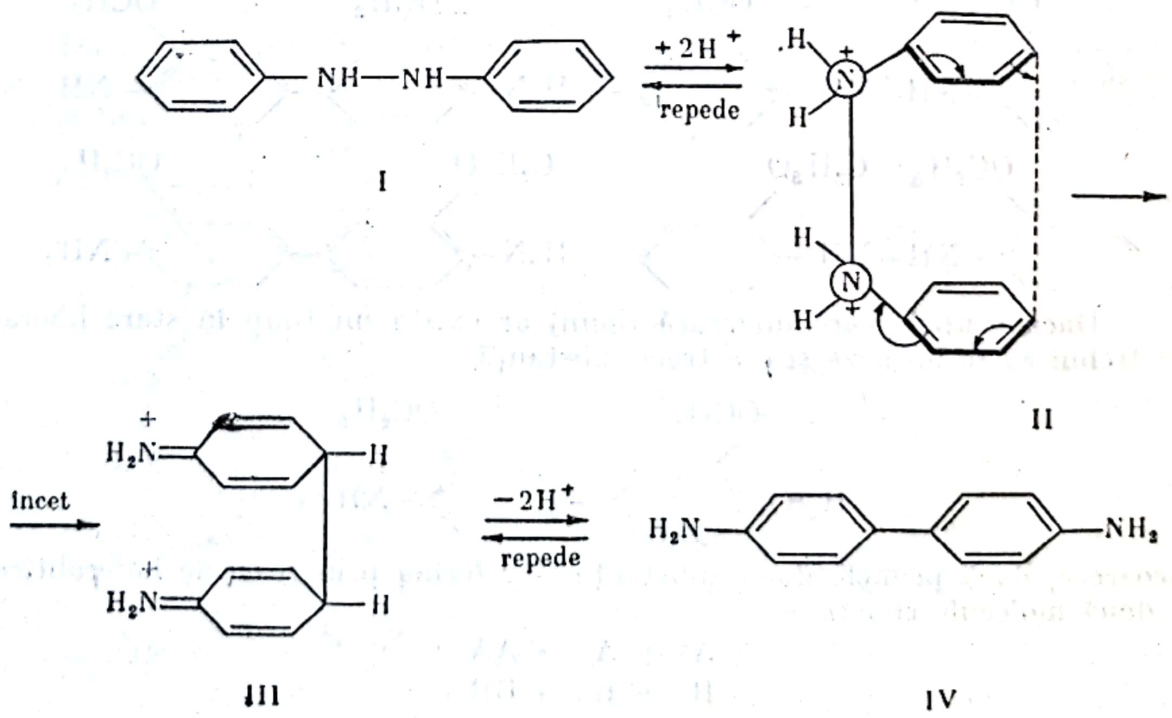
S-a găsit de asemenea că hidrazobenzenul deuterat în poziția *para*



suferă transpoziție benzidinică practic cu aceeași viteză ca și hidrazobenzenul nedeuterat (90a).

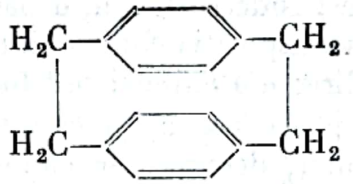
Prin urmare, s-ar părea că în timpul transpoziției atomii de hidrogen din poziția *para* nu se rup, în etapa cea mai lentă determinantă de viteză, ci mai tîrziu.

Datele experimentale existente asupra transpoziției benzidinice permit să se propună următorul mecanism



După adiția a doi protoni la hidrazobenzen (I), în cationul format (II) legătura între atomii de azot încărcați cu sarcini de același semn începe să se rupă în așa mod, încît perechea de electroni se deplasează înspre unul din atomii de azot; în același timp începe să se formeze o legătură nouă între pozițiile *para* ale nucleelor benzenice. În această etapă lentă a transpoziției se formează un produs intermediar nestabil (III), în care atomii de carbon din pozițiile *para* ale nucleelor benzenice sînt legate printr-o legătură covalentă. În sfîrșit, se produce eliminarea a doi protoni (etapa rapidă), cu formarea benzidinei (IV). Trebuie menționat că în prezent nu putem răspunde încă la două probleme importante, legate de mecanismul transpoziției benzidinice.

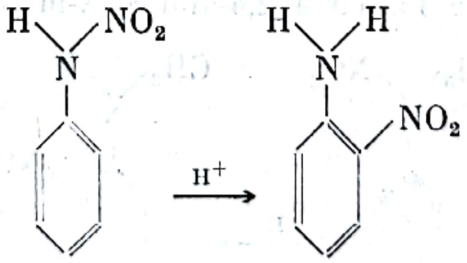
În primul rînd nu este clar ce forțe rețin două nucele benzenice în complexul activat, atît de aproape unul de altul, în poziție paralelă. Apropierea a două nuclee benzenice paralele la o distanță mai mică de 3,7 Å ar trebui să fie foarte împiedicată, din cauza respingerii electronilor π. Ca o confirmare poate servi molecula de di-*p*-xililen [90b]



În această moleculă nucleele benzenice sînt răsucite, probabil din cauza interferenței norilor electronilor π, care suferă compresiune.

A doua problemă neclară este în legătură cu influența substituenților din poziția *para* a hidrazobenzenilor monosubstituiți asupra naturii transpoziției. Nu se înțelege, de exemplu, de ce *p*-Cl favorizează formarea difenilenei, *p*-CH_3 formarea *orto*-semidinei, iar *p*-NH_2 formarea *para-semidinei*.

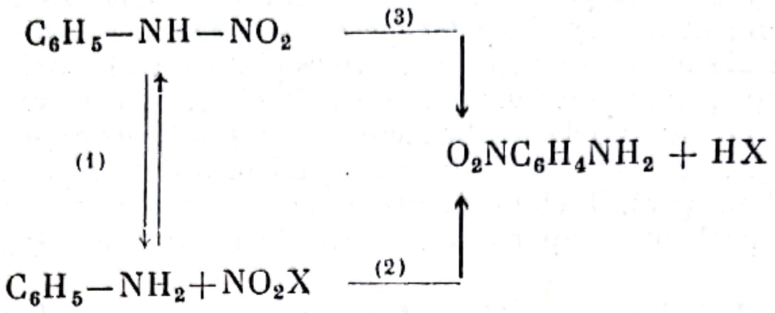
Transpoziția nitraminelor. Nitraminele, care se pot obține prin tratarea unei amine cu acid azotic în anhidrida acetică, se transpun sub influența acizilor în *o*-nitroaniline sau în derivații lor, de exemplu (93).



Ca produși secundari se formează uneori cantități mici de izomeri *para*. Grupa nitro poate înlocui alte grupe sau atomi (de ex. bromul), existenți în pozițiile *orto* sau *para*.

S-au emis trei ipoteze asupra mecanismului transpoziției. După prima ipoteză, transpoziția nitraminelor, asemănător transpoziției cloraminelor, este un proces intermolecular în doi timpi: la început se produce acidoliza

grupei nitro, cu formarea agentului de nitrare NO_2X și a aminei libere (reacția 1); apoi amina este nitrată de agentul de nitrare (reacția 2)



A doua ipoteză constă în aceea că transpoziția nitraminelor este un proces intramolecular (reacția 3). În sfîrșit conform ipotezei a treia, *toate cele trei reacții — reacția intramoleculară* (3) *și procesul intermolecular* (*reacțiile* 1 *și* 2) *decurg simultan și independent una de alta.*

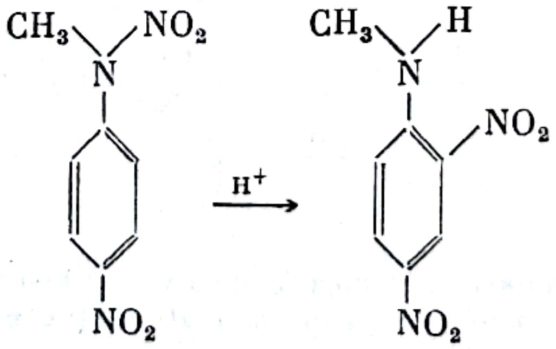
Prima ipoteză nu corespunde realității, deoarece raportul între izomerii *o*, *m* și *p* ce se formează la transpoziția N-nitranilinei și raportul între izomerii ce se formează la nitrarea directă a anilinei sînt foarte diferite [94].

De asemenea, nu se poate considera că această transpoziție este un proces exclusiv intramolecular, deoarece se cunosc cazuri cînd grupa nitro migrează în alt nucleu.

Spre deosebire de cloramine, unde prezența clorului în amestecul de reacție în timpul transpoziției poate fi întotdeauna dovedită, în cazul transpoziției nitraminelor formarea agentului de nitrare în amestecul de reacție nu poate fi observată în mod obișnuit [95].

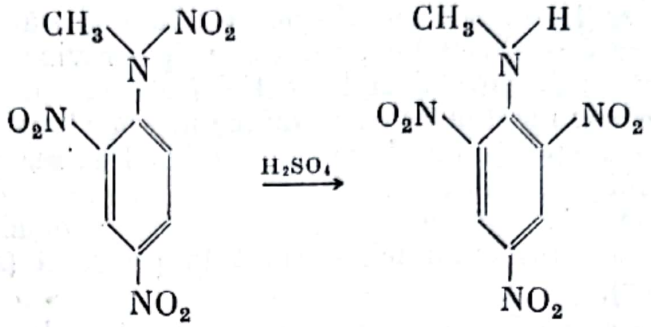
Toate aceste date pot fi puse în concordanță cu ajutorul ipotezei a treia; această ipoteză a fost întrucîtva confirmată și prin studiul transpoziției *p*-nitrofenil-N-metilnitraminei și a 2,4-dinitrofenil-N-metilnitraminei [96].

La transpoziția *p*-nitrofenil-N-metilnitraminei, care decurge în cele mai felurite condiții, cu formarea 2,4-dinitro-N-metilanilinei



nu se observă în niciunul din cazuri (nici chiar în prezența unor substanțe ce se nitrează ușor) denitrare, adică formarea N-metil-*p*-nitroanilinei, cu nitrarea simultană a unui alt compus.

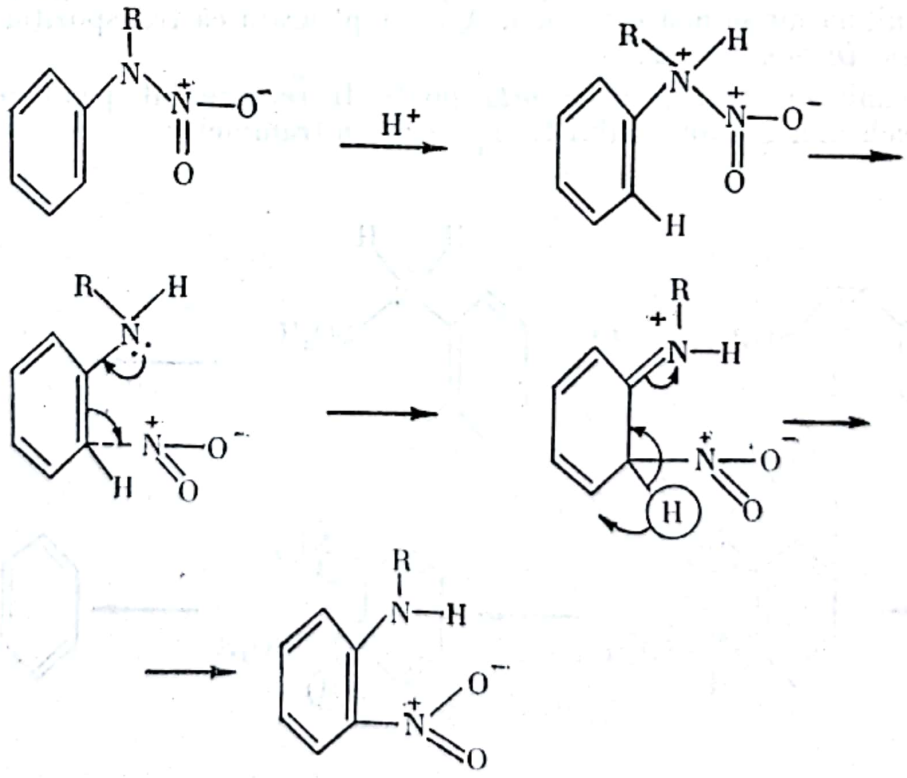
Pe de altă parte, la transpoziția 2,4-dinitrofenil-N-metilnitraminei în N-metil-2,4,6-trinitroanilină



în prezența unor substanțe ce se nitrează ușor (fenol, dimetilanilină) se observă formarea secundară a produșilor de nitrare a acestor substanțe și a 2,4-dinitro-N-metilanilinei, produsul de denitrare a substanței inițiale. Dar în acest caz, nici agentul de nitrare ce se formează și nici acidul azotic adăugat nu sînt capabili să nitreze 2,4-dinitro-N-metilanilina la 2,4,6-trinitro-N-metilanilină (produsul de transpoziție în condiții în care transpoziția decurge ușor).

În cazul *p*-nitrofenil-N-metilnitraminei transpoziția are loc după reacția (3), și nu după reacțiile (1) și (2), deoarece reacția (1) este un proces prea lent. În cazul 2,4-dinitrofenil-N-metilnitraminei, transpoziția se produce de asemenea în direcția (3) și nu (1) și (2), deoarece, cu toate că reacția (1) are loc, reacția (2) este mult prea lentă; în locul ei se produce nitrarea altor produși existenți în amestec, care se nitrează ușor.

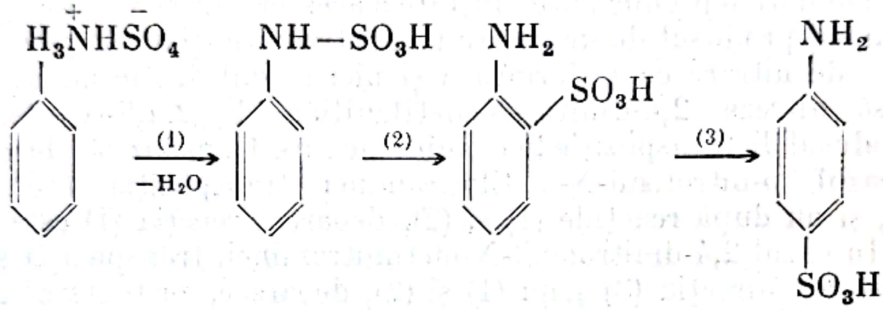
Dacă se ține seama numai de reacția intramoleculară (3), mecanismul transpoziției poate fi reprezentat prin următoarea schemă



Transpoziția acizilor N-sulfamici. Formarea acizilor aminosulfonici din amine, poate avea loc în două moduri. După unul din acestea, amina, de exemplu anilina, se încălzește cu oleum la temperatură înaltă. Deoarece reacția de sulfonare este reversibilă, rolul principal revine factorului termodinamic. Independent de mecanismul reacției (sulfonare directă a sulfatului de anilină în nucleu, sau sulfonare cu formarea intermediară a acidului N-sulfamic, urmată de transpoziție) se formează produsul de reacție termodinamic mai stabil — acidul sulfanilic.

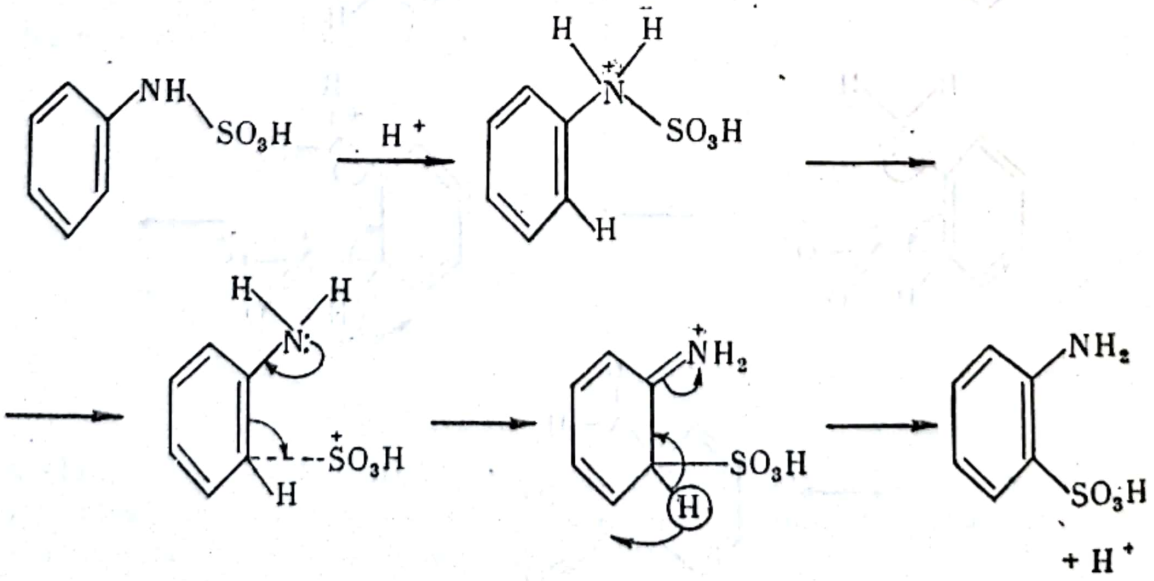
A doua metodă de obținere a acizilor aminosulfonici constă în încălzirea moderată a sulfatului aminei, obținut în prealabil (așa-numitul procedeu de „coacere").

După Bamberger [97], reacția implică următoarele stadii



Bamberger a reprodus fiecare din stadiile schemei propuse de el, cu excepția stadiului 1. El a arătat de asemenea că transpoziția N-sulfoanilinei la acid *o*-aminosulfonic în prezența acidului sulfuric decurge în condiții în care anilina nu se poate sulfona. Acest fapt arată că transpoziția *orto* este un proces *intramolecular*.

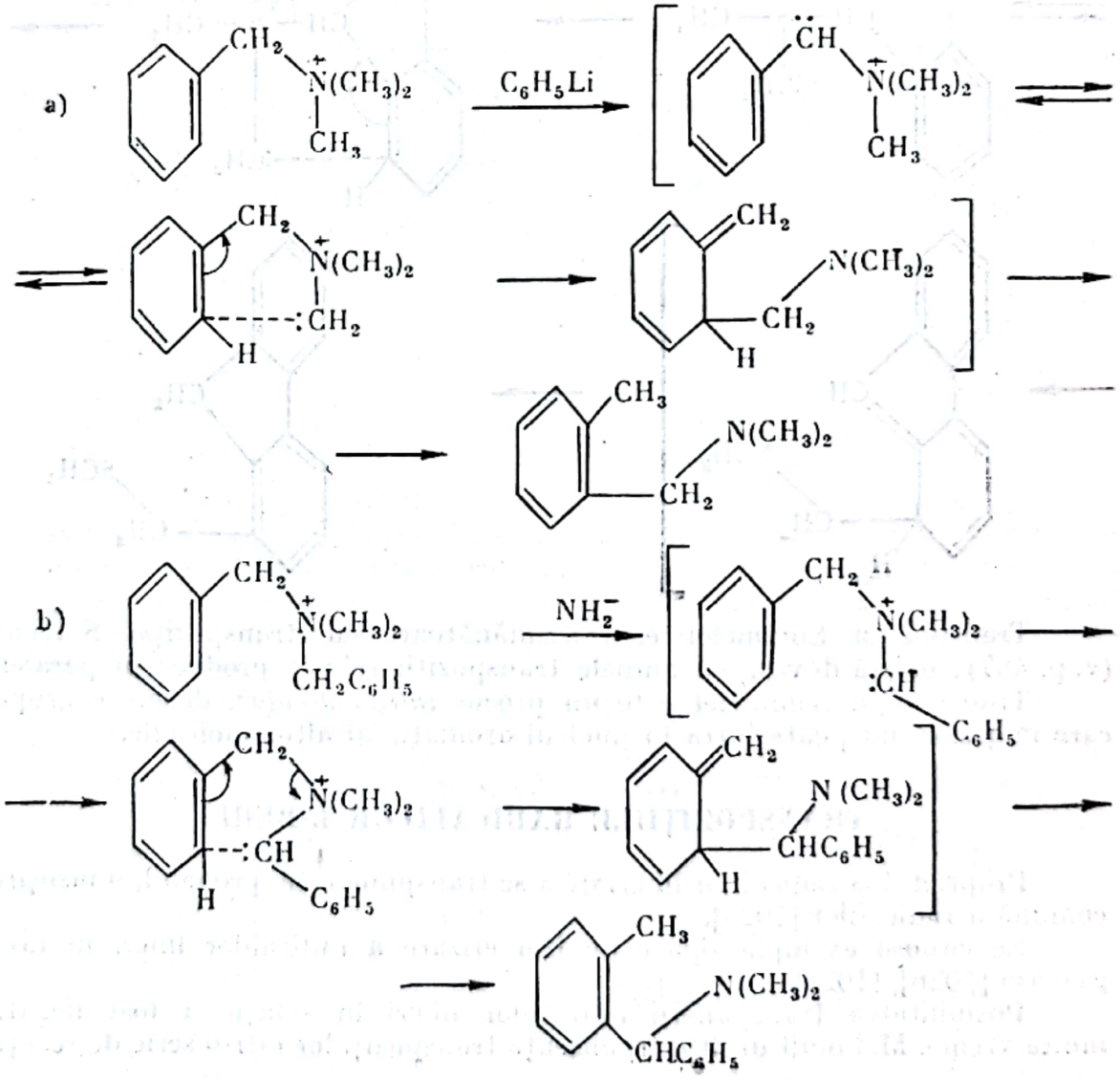
Mecanismul transpoziției *orto* poate fi reprezentat printr-o schemă analogă schemei mecanismului transpoziției nitraminelor



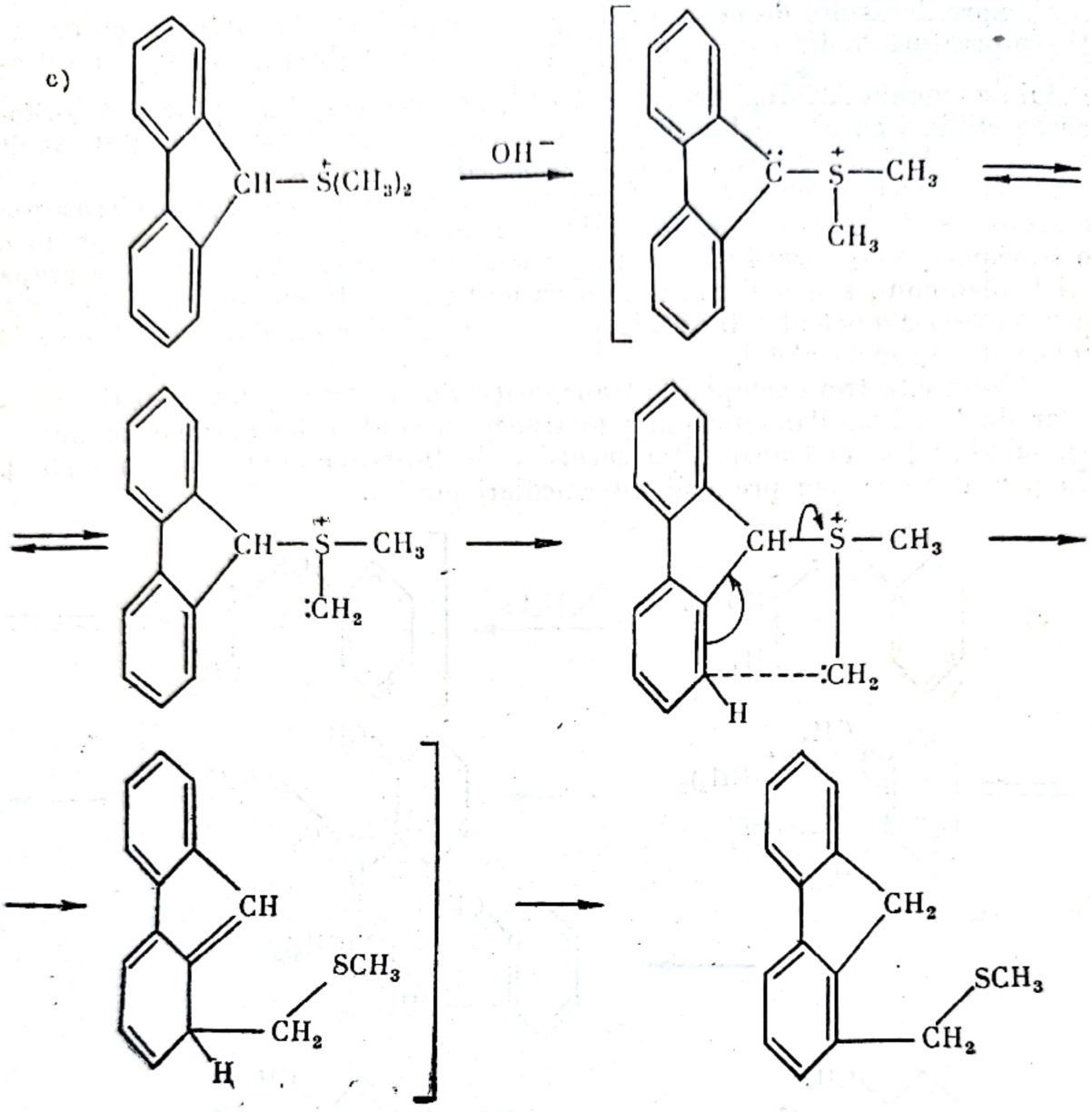
Spre deosebire de procesul de „coacere", sulfonarea aminelor cu oleum la temperatură înaltă constă, probabil, în sulfonarea directă în nucleu a cationului de amoniu $Ar\overset{+}{N}H_3$. Aceasta rezultă, de exemplu, din faptul că la sulfonarea anilinei cu oleum la temperatură înaltă se formează o cantitate mult mai mare de izomer *meta*, decît în procesul de coacere.

Transpoziția Sommelet. Sub acțiunea agenților nucleofili puternici asupra compușilor de benziltrialchilamoniu sau benzildialchilsulfoniu se produce o transpoziție observată pentru prima oară de Sommelet [98], în care grupa trialchilamoniu, sau dialchilsulfoniu se adiționează la atomul de carbon din poziția *orto* a nucleului benzenic prin intermediul atomului de carbon α al uneia din grupele alchil.

Vom cita trei exemple de transpoziții Sommelet: *a*) transpoziția sărurilor de benzilmetilamoniu [99]; *b*) transpoziția sărurilor de dibenzildimetilamoniu [100] și *c*) transpoziția sărurilor de 9-fluorenildimetilsulfoniu [101]. În paranteze se dau produșii intermediari posibili



c)



Transpoziția Sommelet este asemănătoare cu transpoziția Stevens (v. p. 467); există dovezi, că ambele transpoziții se pot produce în paralel.

Transpoziția Sommelet este un proces *intramolecular*, deoarece grupa care migrează nu poate intra în nucleul aromatic al altor molecule.

TRANSPOZIȚIILE RADICALILOR LIBERI

Proprietatea radicalilor liberi de a se transpune este, probabil, o însușire comună a radicalilor [102a].

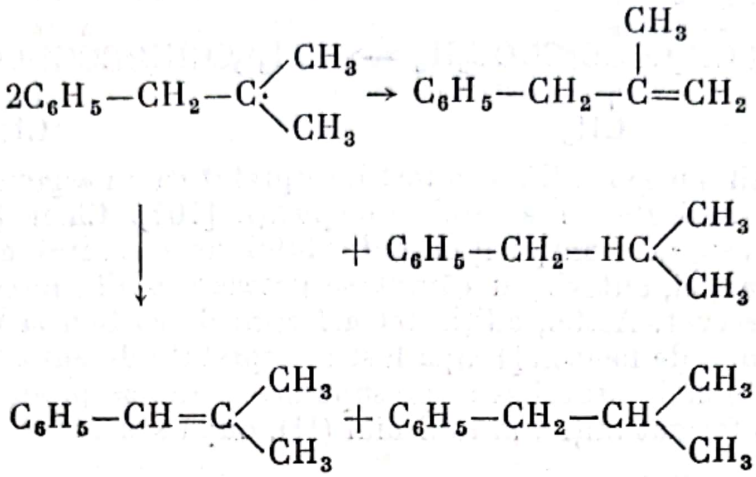
Se cunosc exemple sigure de izomerizare a radicalilor liberi în fază gazoasă [102b], [102c].

Posibilitatea transpunerii radicalilor liberi în soluție a fost negată multă vreme. Mai mult decît atît, absența transpozițiilor într-o serie de reacții

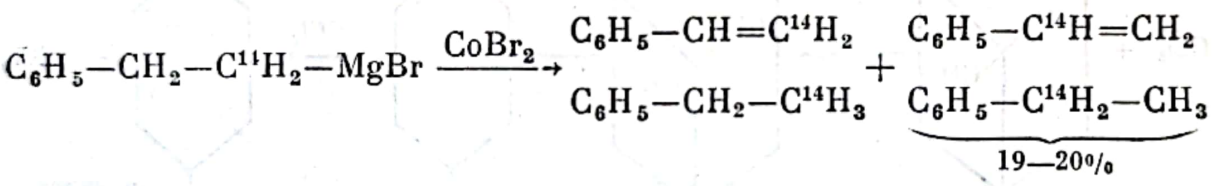
se considera o dovadă în sprijinul mecanismului lor radicalic. Astfel, absența transpoziției în restul neopentil la tratarea clorurii de neopentil cu sodiu s-a utilizat ca dovadă în sprijinul mecanismului radicalic al reacției Würtz [103]. În mod analog, faptul că la izomerizarea bromurii α în bromură γ

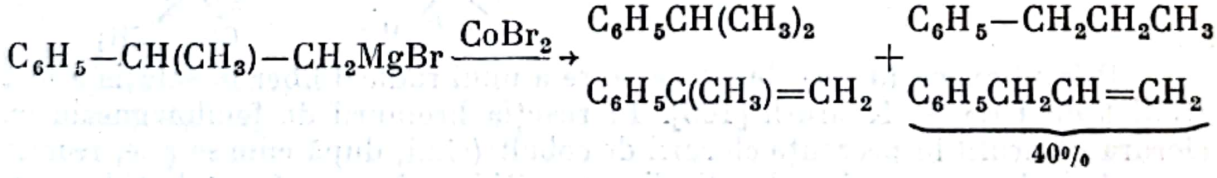
$$(CH_3)_3\overset{\gamma}{C}CH_2\overset{\beta}{C}O\overset{\alpha}{C}BrCOOC_2H_5 \longrightarrow (CH_3)_3\overset{\gamma}{C}CHBr\overset{\beta}{C}O\overset{\alpha}{C}HCOOC_2H_5$$
$$\quad\quad\quad

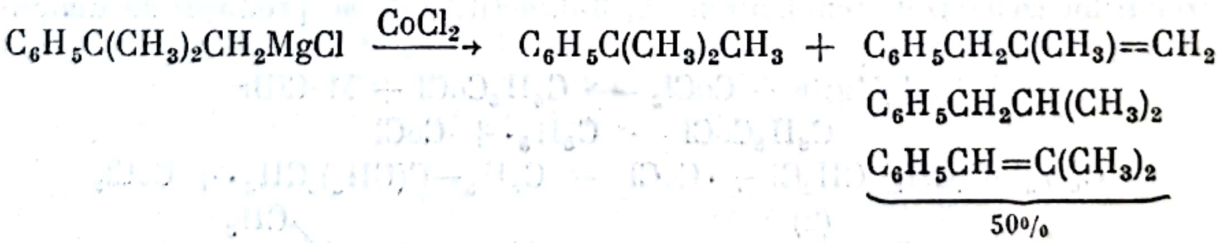
Formarea produșilor finali este ușor de imaginat, ca rezultat al reacțiilor obișnuite de disproporționare a radicalilor (I) și (II), apăruți la transpoziția radicalului neofil



Mai tîrziu au fost descoperite alte cîteva cazuri de transpoziție, în reacțiile compușilor organo-magnezieni ce decurg în prezența halogenurilor de cobalt [105a], [105b]





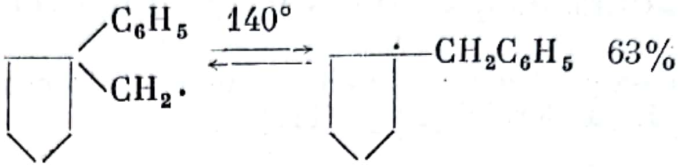


În 1947 Winstein și Seubold [106a] au constatat o transpoziție analogă a radicalului neofil, în reacția de decarbonilare a 3-fenil-3-metilbutenalului

În ultimii ani reacțiile de decarbonilare au fost cercetate amănunțit, descoperindu-se numeroase exemple de transpoziții de radicali liberi [106b], [106c], [106d], [106e]

$$C_6H_5-CH_2-C^{14}H_2\cdot \overset{150^\circ}{\rightleftharpoons} C_6H_5-C^{14}H_2-CH_2\cdot \quad 3\%$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2CH_2\cdot \overset{130^\circ}{\rightleftharpoons} C_6H_5CH_2\dot{C}(CH_3)_2 \quad 57\%$$



$$(C_6H_5)_2CCH_3CH_2\cdot \overset{140^\circ}{\rightleftharpoons} C_6H_5\dot{C}CH_3-CH_2-C_6H_5 \quad 63\%$$

$$(C_6H_5)_3CCH_2\cdot \overset{140^\circ}{\rightleftharpoons} (C_6H_5)_2\dot{C}-CH_2-C_6H_5 \quad 100\%$$

A. N. Nesmeianov, R. H. Freidlina și L. I. Zaharkin [107] au descris transpoziția radicalului $CCl_3-\dot{C}H-CH_2X$ în radicalul $\dot{C}Cl_2-CHCl-CH_2X$ (X=Br, CCl_3), care se produce la adiția bromtriclormetanului și a acidului bromhidric la 3,3,3-triclor 1 propenă în prezența peroxidului de benzoil.

Adiția bromtriclormetanului la 3, 3, 3-triclor-1-propenă în prezența peroxidului de benzoil ar trebui să ducă la o substanță cu structura $CCl_3-CHBr-CH_2-CCl_3$. În realitate reacția este mai complicată și duce la formarea multor compuși, din care s-au putut izola substanțele I și II

$$\underset{\text{(I)}}{CCl_3-CH_2-CH=CCl_2} \qquad \underset{\text{(II)}}{CCl_3-CH_2-CHCl-CCl_2Br}$$

și o substanță cu compoziția $C_3H_3Cl_4Br$.

Formarea substanței (II) se poate înțelege dacă se presupune că radicalul intermediar $CCl_3-\dot{C}H-CH_2-CCl_3$ se transpune; reacția globală poate fi reprezentată prin următoarea schemă

a) $(C_6H_5COO)_2 \rightarrow C_6H_5\cdot + CO_2 + C_6H_5-COO\cdot$

$C_6H_5\cdot + BrCCl_3 \rightarrow C_6H_5Br + \cdot CCl_3$

$\cdot CCl_3 + CH_2=CH-CCl_3 \rightarrow CCl_3-CH_2-\dot{C}H-CCl_3$

$CCl_3-CH_2-\dot{C}H-CCl_3 \rightarrow CCl_3-CH_2-CHCl-\dot{C}Cl_2$

(transpoziția radicalului)

b) $CCl_3-CH_2-CHCl-\dot{C}Cl_2 + BrCCl_3 \rightarrow$

$\rightarrow CCl_3-CH_2-CHCl-CCl_2Br + \cdot CCl_3$

c) $CCl_3-CH_2-CHCl-\dot{C}Cl_2 + CH_2=CH-CCl_3 \rightarrow$

$CCl_3-CH_2-CH=CCl_2 + ClCH_2-\dot{C}H-CCl_3$

$ClCH_2-\dot{C}H-CCl_3 + BrCCl_3 \rightarrow C_3H_3Cl_4Br + \cdot CCl_3$

$2\cdot CCl_3 \rightarrow CCl_3-CCl_3$

Scanned with OKEN Scanner

La adiția acidului bromhidric la 3,3,3-triclor-1-propenă se obține cu randament bun 1, 1, 2-triclor-3-brompropan, probabil, tot prin izomerizarea radicalului liber format intermediar, după schema

$$Br\cdot + CH_2{=}CH{-}CCl_3 \rightarrow Br{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CCl_3$$

$$Br{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CCl_3 \rightarrow Br{-}CH_2{-}CHCl{-}\dot{C}Cl_2$$

$$Br{-}CH_2{-}CHCl{-}\dot{C}Cl_2 + HBr \rightarrow BrCH_2{-}CHCl{-}CCl_2H + \cdot Br \text{ etc.}$$

Mai tîrziu s-a găsit o serie de alte exemple de izomerizare a radicalilor, prin migrarea 1,2 a clorului [108]—[112]

$$CCl_3{-}\dot{C}\begin{matrix}X\\ \diagup\\ \diagdown\\ CH_2Y\end{matrix} \rightleftarrows \dot{C}Cl_2{-}C\begin{matrix}X\\ \diagup\\ CH_2Y\\ \diagdown\\ Cl\end{matrix}$$

(unde X și Y = H și Cl, H și Br, H și CCl_3, CH_3 și Br,

CH_3 și Cl, Cl și Br, Cl și Cl, Br și Br)

Pînă de curînd se considera că radicalii alchil simpli nu se pot izomeriza în soluție. Această părere se baza în primul rînd pe rezultatele lucrărilor lui Kharash [113], care a stabilit că la descompunerea peroxidului de *n*-butiril în tetraclorură de carbon se formează numai clorură de propil normală, iar la descompunerea peroxidului de izobutiril se formează numai clorură de izobutiril

$$(CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}COO)_2 \xrightarrow{CCl_4} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl$$

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\ \diagup\\ \diagdown\\ CH_3\end{matrix}CH{-}COO\right)_2 \xrightarrow{CCl_4} \begin{matrix}CH_3\\ \diagup\\ \diagdown\\ CH_3\end{matrix}CH{-}Cl$$

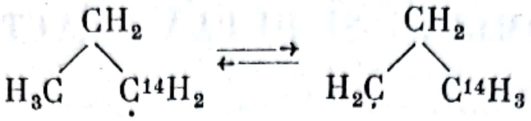
De curînd De Tar a studiat descompunerea peroxidului de δ-fenilvaleroil în tetraclorură de carbon și bazîndu-se pe caracterul produșilor de reacție a ajuns la concluzia că radicalul $C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\cdot$ nu se izomerizează [114], [115].

Primul caz cert de izomerizare a unui radical alchil în soluție a fost găsit la studiul descompunerii peroxidului de *n*-butiril, marcat cu C^{14} la atomul de carbon din poziția α [116]

$$(CH_3{-}CH_2{-}C^{14}H_2{-}COO)_2 \xrightarrow{CCl_4} \underset{95\%}{CH_3{-}CH_2{-}C^{14}H_2{-}Cl} +$$

$$+ \underset{5\%}{C^{14}H_3{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl}$$

S-a constatat că radicalul *n*-propil se izomerizează prin migrarea atomului de hidrogen din poziția β



Pe bază de considerațiuni sterice este ușor de ajuns la concluzia că migrarea β a atomului de hidrogen în radicalul liber este preferabilă migrării α. De aceea Kharash nu a observat migrări α. În ceea ce privește migrarea β în radicalul propil, Kharash nu a putut s-o observe, deoarece el a lucrat cu peroxid nemarcat.

Scanned with OKEN Scanner

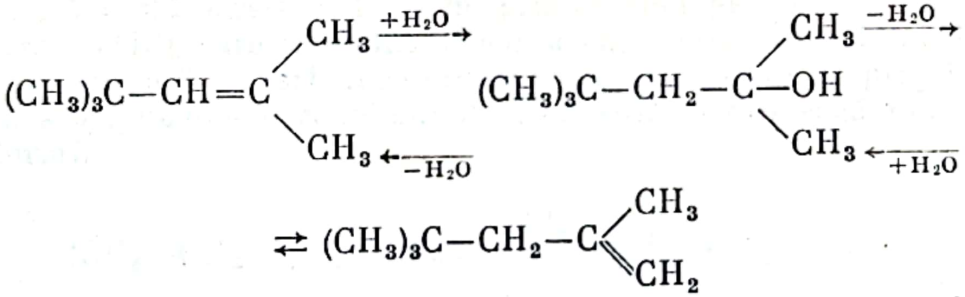
CAPITOLUL X

TAUTOMERIE ŞI DUBLĂ REACTIVITATE

TAUTOMERIA

APARIŢIA ŞI DEZVOLTAREA NOŢIUNII DE TAUTOMERIE

În anul 1877 A. M. Butlerov a explicat formarea a două diizobutene izomere în reacţia trimetilcarbinolului cu acidul sulfuric printr-o izomerie dinamică



În articolul „Despre diizobutenă" A. M. Butlerov scria [1]: „În marea majoritate a cazurilor avem de-a face cu substanţe în masa cărora (în stare gazoasă sau lichidă) echilibrului chimic îi corespund în condiţii obişnuite particule cu o anumită structură chimică, prezente în cantităţi infinit mai mari decît particulele cu altă structură, izomeră cu primele; este însă probabil că în unele cazuri se pot întîlni substanţe a căror masă conţine permanent cantităţi apreciabile de particule izomere cu structură chimică diferită; aceste particule „rivalizează" între ele şi se transpun dintr-o structură într-altă structură. În primul caz se poate vorbi categoric despre o structură chimică definită a substanţei, iar în al doilea caz este inutil să se vorbească despre o structură definită, deoarece în masa substanţei există particule cu structuri diferite, de exemplu două; ţinînd seama de tendinţa particulelor de a se transpune este evident că întreaga masă va participa la reacţiile caracteristice unei structuri sau la reacţiile caracteristice celeilalte structuri, în funcţie de natura reactantului sub influenţa căruia se găsesc, sau cu alte cuvinte, în funcţie de natura acţiunii acestei reacţii".

Un punct de vedere cu totul diferit era susţinut de Laar [2], care a introdus în ştiinţă noţiunea de tautomerie.

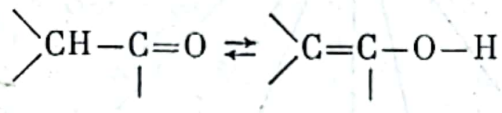
Prin cuvîntul „tautomerie" Laar denumea fenomenul în care o substanţă participă la reacţiile chimice ca şi cînd ar avea două formule de structură deci care posedă, în esenţă, o dublă reactivitate.

El atribuia această proprietate unei stări speciale — oscilaţiei atomilor substanţei tautomere. Astfel, după părerea lui Laar, acidul cianhidric este tautomer nu pentru că există molecule discrete HCN şi HNC, capabile să se transforme una într-alta, ci pentru că atomul de hidrogen oscilează continuu (analog oscilaţiei dublelor legături, care după Kekulé ar avea loc în molecula benzenului), trecînd de la azot la carbon, astfel încît toate moleculele acidului cianhidric să aibă structură identică.

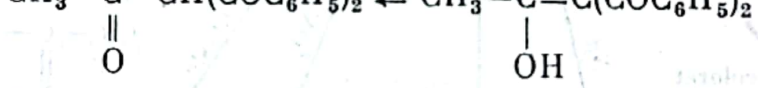
Concepţiile lui Laar asupra tautomeriei erau greşite. În ştiinţă s-a încetăţenit concepţia lui Butlerov, conform căreia tautomeria este o izomerie de echilibru.

Dovezile care confirmă valabilitatea teoriei lui Butlerov au fost obţinute în anul 1896 prin lucrările lui Claisen, Wislicenus şi Knorr [3]; aceştia au izolat în stare pură formele tautomere ale unor dicetone şi esteri cetonici şi au arătat că ele se transformă uşor într-un amestec *alelotropic* (amestec de echilibru tautomer).

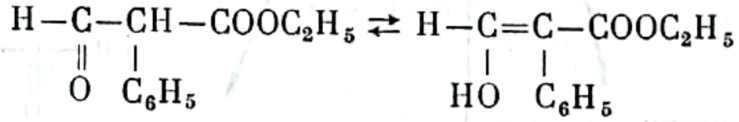
Astfel, în cazul tautomeriei ceto-enolice, care poate fi reprezentată prin următoarea schemă generală



s-a dovedit existenţa tautomerilor cetonici şi enolici. De exemplu au fost obţinuţi tautomerii acetildibenzoilmetanului

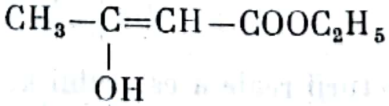


şi tautomerii esterului etilic al acidului formilfenilacetic

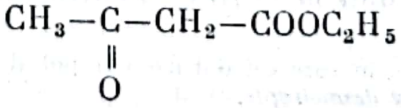


Pentru problema tautomeriei a avut o importanţă deosebit de mare cercetarea structurii şi reactivităţii esterului acetilacetic.

Geuter, care a obţinut esterul acetilacetic în anul 1863, i-a atribuit formula unui enol



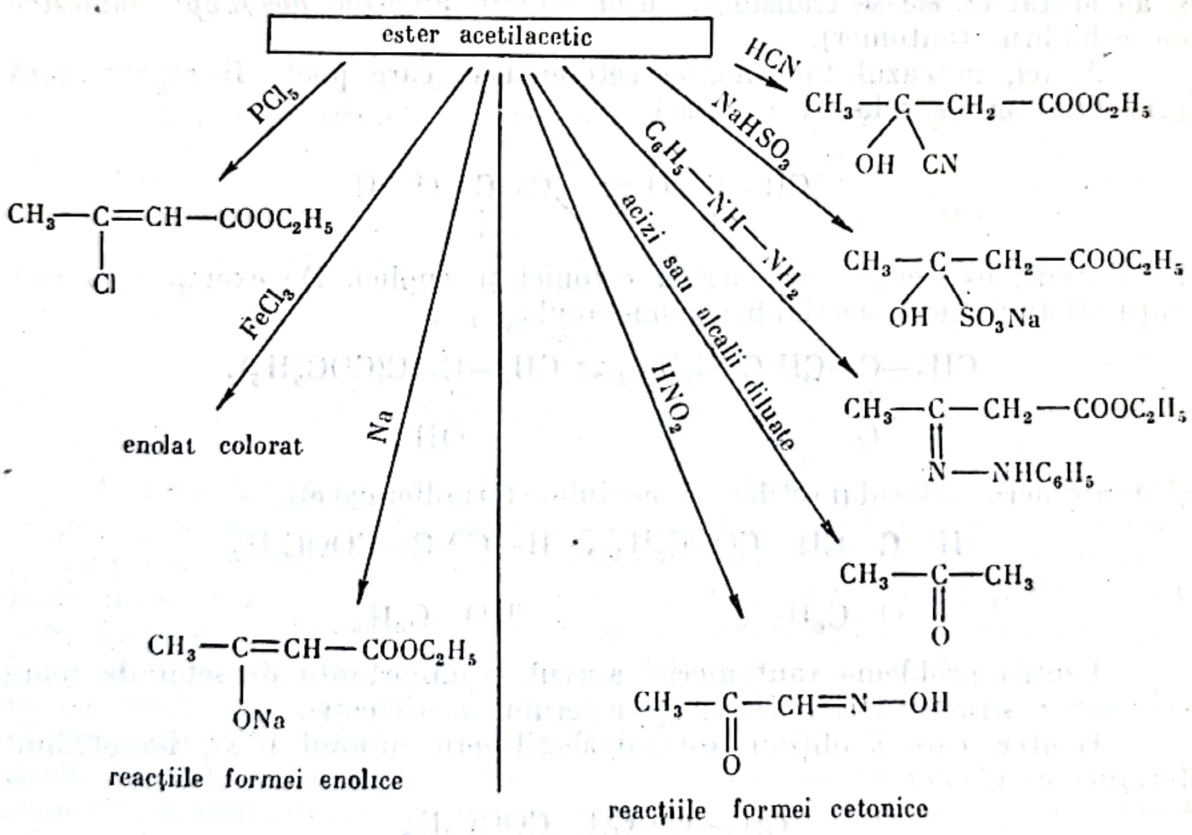
Frankland şi apoi Wislicenus au considerat că formula justă este aceea de ester cetonic



Această divergenţă se explică prin proprietatea esterului acetilacetic de a da, în funcţie de reactantul cu care reacţionează, atît reacţii ale formei cetonice, cît şi reacţii ale formei enolice. Derivaţii metalici ai esterului acetilacetic nu seamănă de loc cu derivaţii organo-metalici. Ei sînt fără îndoială enolaţi, de exemplu $CH_3-C(ONa)=CH-COOC_2H_5$. Asemănător altor enoli, esterul acetilacetic dă coloraţie caracteristică cu clorura ferică. El reacţionează cu pentaclorura de fosfor, formînd esterul etilic al acidului β-clorcrotonic

$$CH_3-CCl=CH-COOC_2H_5$$

Pe de altă parte, asemănător altor cetone, esterul acetilacetic adiţionează acid cianhidric, bisulfit de sodiu, reacţionează normal cu hidroxilamina şi fenilhidrazina. Sub acţiunea acizilor sau a alcaliilor diluate esterul acetilacetic dă acetonă, iar sub acţiunea acidului azotos el formează izonitrozoacetonă



Discuţia asupra structurii reale a esterului acetilacetic a fost terminată abia în anul 1911, cînd Knorr [4] a reuşit să izoleze ambii tautomeri în stare pură *). Forma cetonică a fost obţinută în stare cristalină prin congelarea soluţiei eterice a amestecului la —78°C. Pentru izolarea formei anolice sus-

*) Cazurile de tautomerie în care cei doi izomeri pot fi izolaţi sau decelaţi în amestec prin metode analitice se numesc *desmotropie*.

pensia de ester acetilacetic sodat în eter metilic se tratează cu acid clorhidric gazos la —78°C; esterul acidului hidroxicrotonic se izolează sub formă de ulei

$$CH_3-\underset{\underset{ONa}{|}}{C}=CH-COOC_2H_5 \xrightarrow[-78^\circ C]{HCl} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-COOC_2H_5$$

Forma cetonică nu dă coloraţie cu clorura ferică şi nu reacţionează cu bromul. Forma enolică se dizolvă în alcalii, dă coloraţie cu clorura ferică şi adiţionează brom. Knorr a reuşit să izoleze tautomerii în stare pură, deoarece el a lucrat la temperatură joasă, la care transformarea reciprocă a tautomerilor se produce foarte încet. La temperatura obişnuită, cele două forme ale esterului acetilacetic se transformă treptat în amestecul tautomer de echilibru, (care conţine 93% formă cetonică şi 7% formă enolică).

Mai tîrziu K. Meyer [5] a reuşit să separe esterul acetilacetic în tautomeri, cu ajutorul distilării „aseptice". După această metodă substanţa se fracţionează într-un balon de cuarţ sau de sticlă Jena, care se supune în prealabil unui tratament special pentru îndepărtarea tuturor impurităţilor, deoarece acestea accelerează stabilirea echilibrului tautomer.

În cazul esterului acetilacetic concepţia lui Butlerov asupra tautomeriei, ca izomerie dinamică, a fost confirmată în modul cel mai evident. La cercetarea α-dicetonelor s-au găsit şi alte exemple de tautomerie ceto-enolică. Astfel, au fost izolate formele cetonice şi enolice pure ale metilbenzilglioxalului, fenilbenzilglioxalului, şi fenil-*p*-metoxibenzilglioxalului [6]

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-C_6H_5 \rightleftarrows CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-C_6H_5$$

metilbenzilglioxal

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-C_6H_5$$

fenilbenzilglioxal

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\langle\bigcirc\rangle-OCH_3 \rightleftarrows$$

fenil-*p*-metoxibenzilglioxal

$$\rightleftarrows C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-\langle\bigcirc\rangle-OCH_3$$

Formele cetonice au fost obţinute prin distilarea substanţelor pe catalizatori alcalini (sodă), iar enolii, prin cristalizare în prezenţa alcaliilor sau

a unei baze organice. Aceste substanţe tautomere sînt relativ stabile şi nu manifestă tendinţa de a se transforma în amestec de echilibru în absenţa catalizatorilor.

DESPRE LIMITA ÎNTRE TAUTOMERIE ŞI IZOMERIE

La temperaturi suficient de joase tautomerii ceto-enolici (de ex. ai esterului acetilacetic) sînt stabili şi practic nu se transformă unul în altul; la temperatură obişnuită transformările tautomere se produc însă uşor.

Se cunosc cazuri, cînd substanţe izomere, stabile în condiţii obişnuite, sînt capabile să se transforme una într-alta la temperatură ridicată (de multe ori sub acţiunea catalizatorilor).

Astfel, de exemplu, acidul vinilacetic şi acidul crotonic izomer, stabili în condiţii obişnuite se pot transforma unul într-altul în soluţie alcalină caldă [7]

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}COO^- \overset{OH^-}{\rightleftharpoons} CH_3{-}CH{=}CH{-}COO^-$$

La fel ca şi în transformările reciproce ale diizobutenelor, care se produc la temperatura camerei sub influenţa acidului sulfuric (v. p. 500), în acest caz are loc la temperatură ridicată o tautomerie într-un sistem de trei atomi de carbon

$$\rangle CH{-}C{=}C\langle \rightleftarrows \rangle C{=}C{-}CH\langle$$

A. E. Favorski a găsit [8] că bromura de propil şi bromura de izopropil, care sînt în condiţii obişnuite izomeri stabili, formează la temperatură ridicată (în tub sudat la 250°C) un amestec de echilibru

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}Br \overset{250°C}{\rightleftharpoons} CH_3{-}\underset{\displaystyle Br}{CH}{-}CH_3$$

Din exemplele citate rezultă că între fenomenul de izomerie şi fenomenul de tautomerie nu există o limită netă. Substanţele care în anumite condiţii sînt izomere, pot deveni tautomere în condiţii mai energice *).

MECANISMUL ŞI TIPURILE DE TRANSFORMĂRI TAUTOMERE

După cum se ştie, după caracterul ruperii şi formării legăturilor, reacţiile chimice se împart în homolitice şi heterolitice, adică radicalice şi ionice. Este de presupus că pot exista şi transformări tautomere de ambele tipuri.

*) În legătură cu aceasta trebuie menţionat că termenul „izomerie dinamică" reflectă mai bine esenţa fenomenului decît termenul „tautomerie", cu toate că acesta din urmă este universal acceptat.

Pînă în prezent au fost studiate aproape exclusiv transformările tautomere heterolitice (ionice).

Există toate motivele să se creadă că transformările tautomere ale bromurilor de alil, catalizate de oxigen şi de acid bromhidric au caracter homolitic

$$Br^{\cdot} + R-CH=CH-CH_2-Br \rightleftarrows R-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_3+Br^{\cdot}$$

Izomerizarea bromurilor de alchil după Favorski este, probabil, de asemenea un proces radicalic înlănţuit, reversibil.

Pe baza schemei descompunerii termice a bromurii de propil la temperatură înaltă, propusă de N. N. Semionov [10], transformarea tautomeră a bromurii de izopropil în bromură de propil poate fi reprezentată, de exemplu, în modul următor

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHBr \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\dot{C}H + {\cdot}Br \quad \text{(iniţierea lanţului)}$$

$$\left.\begin{matrix}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHBr + {\cdot}Br \rightleftarrows \begin{matrix}\dot{C}H_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHBr + HBr\\[2ex] \begin{matrix}\dot{C}H_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHBr \rightleftarrows \begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH + \dot{B}r \rightleftarrows \begin{matrix}Br-CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\dot{C}H\end{matrix}\right\} \text{(propagarea lanţului)}$$

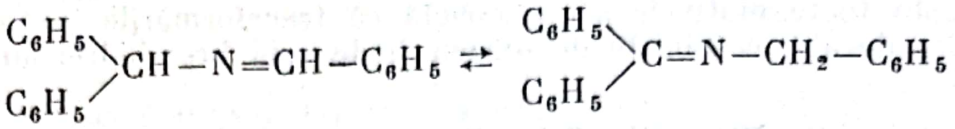
$$\begin{matrix}\dot{C}H_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHBr + \dot{B}r \rightarrow \begin{matrix}Br-CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHBr \quad \text{(una din variantele osibile de întrerupere a lanţului)}$$

Marea majoritate a transformărilor tautomere studiate au caracter heterolitic. Dacă în transformările tautomere se produc deplasări de atomi sau radicali sub formă de cationi, asemenea procese se numesc transformări tautomere *cationotropice*. Dacă atomii sau grupele de atomi migrează sub formă de anioni, aceste procese se numesc transformări tautomere *anionotropice*.

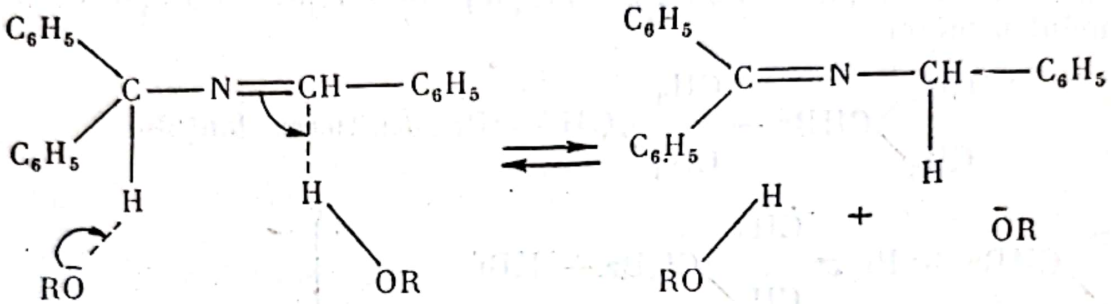
În conformitate cu mecanismele lor cinetice, transformările tautomere se împart în bimoleculare de ionizare şi în trimoleculare. Transformările tautomere unimoleculare (adevărate) nu par să existe. În procesele trimoleculare transformarea tautomeră se produce după mecanismul heterolitic, dar în acest caz nu se formează ionul organic al substanţei tautomere. Din această categorie fac parte numeroase exemple de tautomerie de trei carboni de ex. tautomeria trifenilpropenelor

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CH-CH=CH-C_6H_5 \rightleftarrows \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C=CH-CH_2-C_6H_5$$

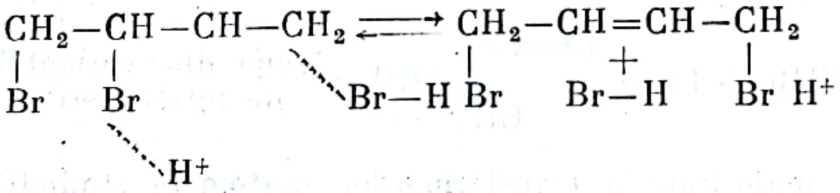
şi tautomeria bazelor Schiff fenilate



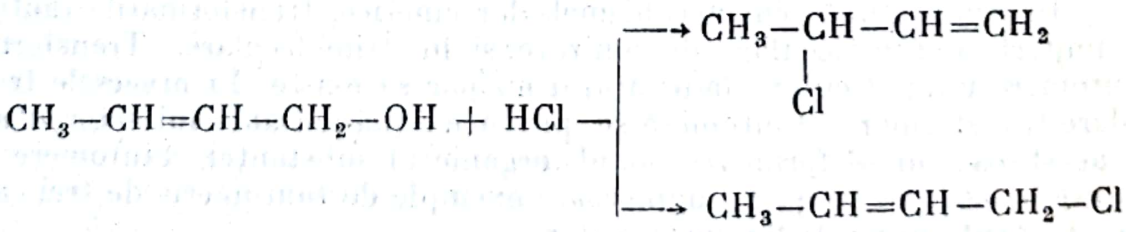
Izomerii acestor substanţe sînt perfect stabili în condiţii obişnuite, dar în soluţie alcoolică, sub acţiunea alcoolatului de sodiu se produce tautomerizarea lor şi se stabileşte echilibrul între cei doi izomeri. În acest caz, transformarea tautomeră [11] este un proces trimolecular, ea decurge prin atacul simultan al anionului de alcoolat şi al moleculei de alcool asupra substanţei



Transformarea tautomeră anionotropă a 1,2- şi 1,4-dibrombutenelor este de asemenea o reacţie trimoleculară

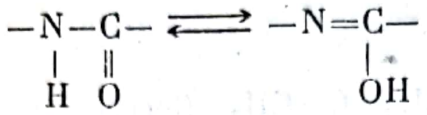


Trebuie menţionat că pînă în prezent nu se cunosc decît puţine exemple de tautomerie anionotropă adevărată. În majoritatea cazurilor sistemul alilic manifestă, probabil, o dublă reactivitate, de exemplu

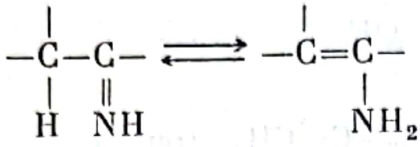


Cele mai răspîndite şi studiate transformări tautomere sînt transformările cationotropice în care migrează un proton. Ele se numesc transformări tautomere *prototropice.*

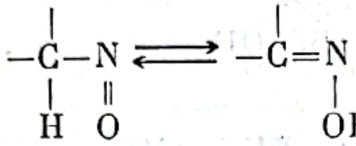
Pe lîngă cazurile de tautomerie ceto-enolică şi de tautomerie de trei carboni cercetate mai sus, care sînt procese trimoleculare, din transformările tautomere prototropice mai fac parte şi următoarele *) :



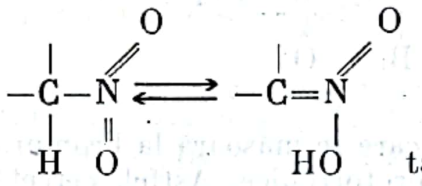
tautomerie lactam-lactimă



tautomerie cetimido-enaminică



tautomerie nitrozo-izonitrozo

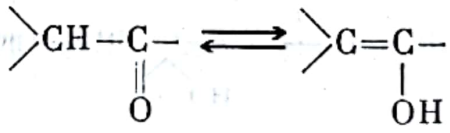


tautomerie nitro-izonitro

Prototropia la compuşii monocarbonilici. Spre deosebire de cazul esterului acetilacetic şi al dicetonelor, cercetate mai sus, formele tautomere ale compuşilor monocarbonilici nu au fost izolate niciodată. O serie de fapte denotă însă că prototropia este posibilă în asemenea substanţe.

Cel mai bine studiate sînt reacţiile de halogenare a compuşilor monocarbonilici; de aceea aceste reacţii sînt comode pentru familiarizarea cu unele metode ce servesc la dovedirea existenţei prototropiei în acele cazuri cînd formele tautomere nu pot fi izolate.

Ipoteza asupra existenţei tautomeriei ceto-enolice în compuşii monocarbonilici

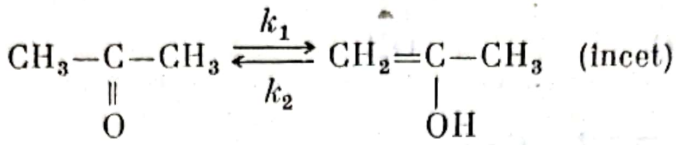


a apărut după ce s-a stabilit că viteza de bromurare a acetonei în soluţii apoase diluate este proporţională cu concentraţia cetonei, dar nu depinde de concentraţia halogenului [13]. Din aceasta rezultă că reacţia trebuie să decurgă cel puţin în două etape, dintre care una (cu participarea halogenului) se produce atît de repede, încît ea nu poate fi măsurată.

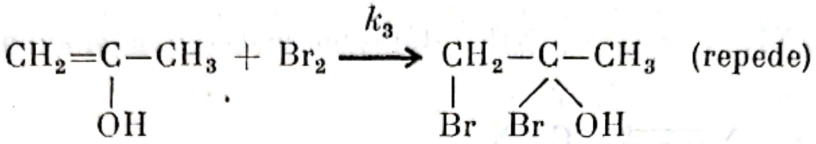
Mai tîrziu s-a arătat că viteza de bromurare creşte brusc la adăugare de acid mineral care accelerează prin urmare etapa lentă a reacţiei.

*) Problema acestui capitol constă în cercetarea teoretică a tautomeriei în general şi nu în descrierea diferitelor sisteme tautomere. Această descriere se poate găsi în cartea lui Baker [12].

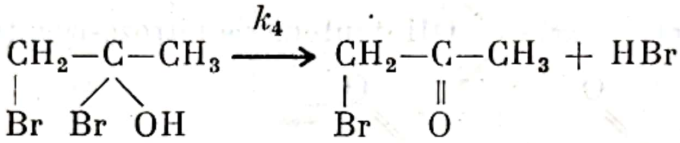
Din toate aceste fapte decurge o ipoteză naturală, că bromurarea acetonei este o reacţie în doi timpi: etapa lentă a reacţiei (catalizată de acizi) constă în formarea formei enolice a acetonei, care reacţionează apoi repede cu bromul



(încet)



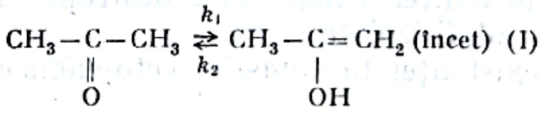
(repede)



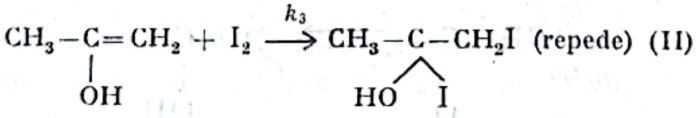
Conform acestei ipoteze, viteza care se măsoară la bromurarea acetonei este viteza transformării tautomere prototropice. Astfel, cercetătorul are la dispoziţie o metodă comodă de măsurare a vitezelor transformărilor tautomere prototropice, în special în acele cazuri cînd al doilea tautomer este nestabil.

Cercetarea iodurării acetaldehidei şi a diferitelor cetone [14] a confirmat că aceşti compuşi reacţionează cu halogenii în forma lor enolică.

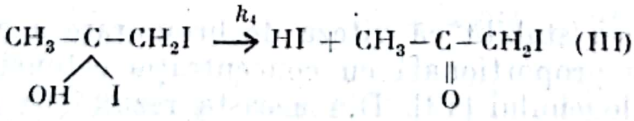
Mecanismul halogenării acetonei în mediu bazic este altul. Schema



(încet) (I)



(repede) (II)



(III)

nu se poate aplica aici din următoarele cauze. Deoarece constanta echilibrului tautomer (I) este egală cu $2{,}5 \cdot 10^{-6}$, iar valoarea observată a constantei vitezei de iodurare a acetonei în cataliză bazică este de ordinul $10^1\ s^{-1}$ trebuie să admitem că constanta de viteză a etapei a doua, a reacţiei (II) (k_3) este de ordinul $10^6 - 10^7\ s^{-1}$ sau mai mare [15].

Valori atît de mari sînt însă improbabile pentru molecule organice neutre, de unde rezultă că schema de mai sus este falsă.

Este mult mai probabil [16] că halogenarea acetonei în mediu bazic nu se produce prin intermediul formei enolice tautomere, ci prin intermediul unui anion care se formează din forma cetonică

$$1)\quad CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + OH^- \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} CH_2=\underset{\underset{O^-}{|}}{C}-CH_3 + H_2O \text{ (încet)}$$

$$2)\quad CH_2=\underset{\underset{O^-}{|}}{C}-CH_3 + I_2 \xrightarrow{k_3} I-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + I^- \text{ (repede)}$$

La a doua etapă a reacției participă în acest caz ioni, și nu molecule neutre și din această cauză ea se poate caracteriza printr-o constantă de viteză de ordinul 10^6-10^7 sau și mai mare. La halogenarea acetonei în mediu acid constantele de viteză măsurate sînt de ordinul 10^{-4} s^{-1}, iar k_3 este de ordinul 10^1 s^{-1}. Asemenea constante de viteză sînt, probabil, posibile pentru forma enolică moleculară. De aceea schema de bromurare a acetonei prin intermediul formării formei enolice a acetonei este adevărată.

Mecanismul halogenării acizilor este diferit. S-a stabilit [17] că la bromurarea acidului acetic și a homologilor lui viteza de reacție depinde de concentrația halogenului [18], că reacția este accelerată numai de hidracizi și nu de orice acizi și în sfîrșit, că mici cantități de bromură acidă accelerează foarte mult bromurarea; în acest din urmă caz viteza de reacție devine proporțională atît cu concentrația bromului, cît și cu concentrația bromurii acide.

Ținînd seama de aceste date, cît și de faptul cunoscut de mult, că bromurile acide reacționează mai ușor cu halogenul decît acizii liberi (pe aceasta se bazează reacția Hell-Volhard-Zelinski), este natural să se ajungă la următoarea schemă de bromurare a acizilor

$$R-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Br + Br_2 \rightarrow R-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Br + HBr$$

$$R-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Br + R-CH_2-COOH \rightleftarrows R-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Br + R-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-COOH$$

La început bromul reacționează cu bromura acidă, formînd bromura acidului α-bromurat. Acest compus reacționînd cu acidul inițial formează bromura acidă și acidul α-bromurat final. Clorurarea decurge după un mecanism analog [19].

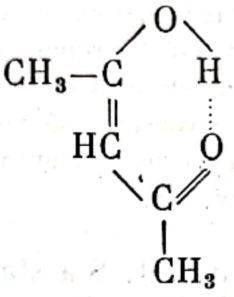
Spre deosebire de acizii monocarboxilici, acidul malonic reacționează cu halogenii în formă enolică; ca și în cazul acetonei, viteza de halogenare nu depinde de concentrația halogenului. Mai mult decît atît, în esterul malonic obținut la acidularea soluției alcoolice a esterului malonic sodat se poate dovedi prezența enolului [20].

Scanned with OKEN Scanner

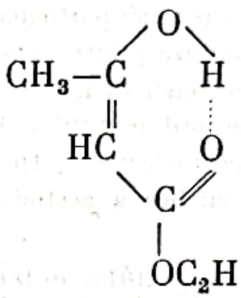
Bromurarea acidului succinic decurge şi ea prin intermediul formei enolice [21]; reacţia este catalizată de acizi.

Din materialul cuprins în acest paragraf şi din materialul expus mai sus referitor la tautomeria ceto-enolică se vede că tautomerii enolici ai diferiţilor compuşi au stabilităţi foarte diferite. Enolii cei mai puţin stabili sînt enolii celor mai simpli compuşi monocarbonilici, de exemplu, enolul acetonei. Mai stabili sînt enolii α- şi β-dicetonelor şi enolii esterilor α- şi β-cetonici, ale căror molecule conţin un sistem de legături conjugate.

Un factor important care determină stabilitatea relativă a acestor compuşi este şi posibilitatea formării unei legături de hidrogen intramoleculare, de exemplu



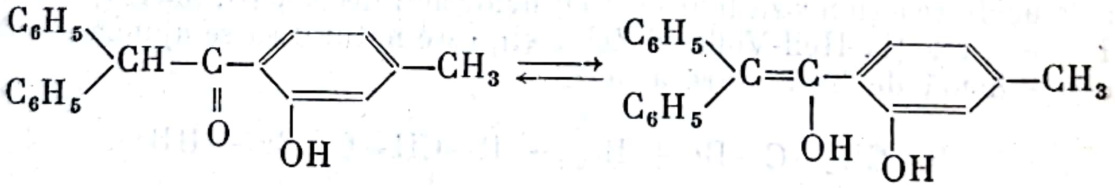
enolul acetilacetonei



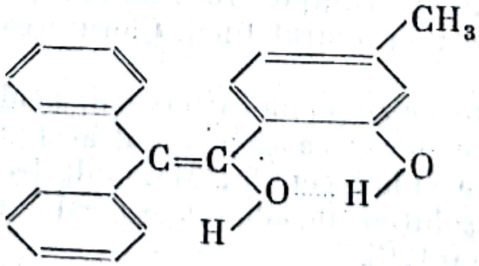
enolul esterului acetilacetic

Un exemplu de enol foarte stabil este compusul obţinut de Zugrăvescu şi colaboratori prin condensarea clorurii de acetil cu *m*-crezolul [21a].

Pentru acest compus se poate presupune existenţa a două forme tautomere I şi II



S-a dovedit însă că în realitate există numai forma enolică; din punct de vedere energetic ea este mai avantajată decît forma cetonică, atît din cauza existenţei unei legături de hidrogen intramoleculare, cît mai cu seamă din cauza conjugării avansate a legăturilor în moleculă (de exemplu, substanţa nu dă reacţiile dublei legături)



CATALIZA TRANSFORMĂRILOR PROTOTROPICE PRIN ACIZI ŞI BAZE

Majoritatea transformărilor prototropice sînt catalizate atît de acizi, cît şi de baze, aşa cum se întîmplă în cazul reacţiilor de esterificare şi hidroliză.

Cum influenţa catalitică a acizilor şi bazelor este aproximativ proporţională cu conductibilitatea lor electrolitică, Ostwald şi Arrhenius au emis ipoteza că influenţa catalitică s-ar datora numai ionilor de hidrogen şi hidroxil. Pentru confirmarea acestei ipoteze servea un vast material experimental, referitor la cercetarea vitezei de hidroliză a acetatului de metil şi de etil în diferite condiţii.

Ipoteza lui Ostwald-Arrhenius nu a fost criticată timp de 20 de ani (1887—1907), deşi confirmările experimentale erau aproximative şi deşi influenţa catalitică a sărurilor neutre nu putea fi explicată. Începînd din 1907 au devenit cunoscute o serie de fapte, care nu se puteau înţelege decît presupunînd că transformările prototropice sînt catalizate nu numai de ionii de hidrogen şi hidroxil, ci şi de mulţi alţi ioni, cît şi de molecule nedisociate.

S-a găsit că moleculele nedisociate de acid [22], anionii acizilor slabi [23], al căror caz particular este ionul hidroxil, şi (cel puţin în unele cazuri) moleculele de apă [24] au influenţă catalitică.

Prin urmare, viteza transformărilor care au loc sub acţiunea catalizatorilor acid-bază în mediu apos se exprimă prin următoarea ecuaţie

$$V = V_H + V_{OH} + V_M + V_A + V_{H_2O}$$

(V_H — viteza catalizei prin ioni de hidrogen, V_{OH} — prin ioni hidroxil, V_M — prin acid nedisociat, V_d — prin anionii unui acid slab, V_{H_2O} — prin molecule de apă).

Toţi catalizatorii de mai sus se împart în două clase: catalizatori care dau protoni (H_3O^+, acizi nedisociaţi) şi catalizatori care leagă protoni (OH, anionii acizilor slabi, bazele organice). Apa posedă ambele proprietăţi ($H_3O^+ \leftarrow H_2O \rightarrow OH^-$).

După Brönsted [25] se numesc *acizi* donorii de protoni, iar *baze* — acceptorii de protoni.

Raportul între acid şi bază se exprimă în modul următor

$$\text{acid} \rightleftharpoons \text{bază} + H^+$$

$$(\text{de ex. } HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+)$$

$$\text{sau } NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+)$$

Acidul, cedînd un proton se transformă în *baza conjugată* şi invers, baza acceptînd un proton se transformă în *acidul conjugat.*

În consecinţă, concepţiile lui Ostwald-Arrhenius despre cataliza transformărilor prototropice prin ioni de hidrogen şi de hidroxil trebuie înlocuite prin concepţiile despre cataliza transformărilor prototropice prin acizi şi baze generalizate.

Evident că dacă reacţia este catalizată atît de acizi, cît şi de baze, viteza ei trebuie să aibă o valoare minimă la un anumit pH al mediului.

Scanned with OKEN Scanner

Acest „punct minim", a fost observat în realitate în reacţia de iodurare a acetonei, la mutarotaţia glucozei şi în reacţiile de hidroliză a diferiţilor esteri.

Condiţiile corespunzătoare acestui „punct minim" pot fi calculate în modul următor [26].

Să cercetăm o reacţie catalitică acid-bază, care decurge în mediu apos, în prezenţa unei concentraţii constante [c] de acid slab HA (de ex. CH_3COOH) şi a unei concentraţii variabile de sare a acestuia.

Atît timp cît cantitatea de sare este foarte mare, cataliza prin ioni hidroxil se poate neglija, după cum se poate neglija şi efectul catalitic redus al moleculelor de apă.

Prin urmare, ecuaţia de viteză se poate scrie în forma

$$V = V_H + V_A + V_M = K_H[H^+] + K_A[A^-] + K_M[HA]. \tag{1}$$

După legea diluţiei a lui Ostwald

$$[H^+]\,[A^-] = K\,(c - [H^+]),$$

de unde

$$V = K_H[H^+] + \frac{K_A K\,(c - [H^+])}{[H^+]} + K_M\,(c - [H^+]) =$$

$$= (K_H - K_M)\,[H^+] + \frac{K_A K_c}{[H^+]} + (K_M c - K_A K) \tag{2}$$

ultimul factor se poate neglija.

În punctul minim $dv/d\,[H^+] = 0$ şi deci concentraţia ionilor de hidrogen în acest punct este

$$[H^+]_i = \sqrt{\frac{K_A - Kc}{K_H K_M}}. \tag{3}$$

Înlocuind această expresie în ecuaţia (2) vom obţine viteza în punctul minim

$$V_i = 2\sqrt{\{(K_H - K_M)\,K_A\,Kc\}} + K_M c \tag{4}$$

Din ecuaţiile (2) şi (4) rezultă că

$$(V_H)_i = (V_A)_i = \sqrt{\{(K_H - K_M)\,K_A\,K_c\}}$$

şi prin urmare punctul minim se caracterizează printr-un efect egal al ionilor de hidrogen şi al anionilor.

Să cercetăm acum două viteze egale, de ambele părţi ale punctului minim („izocatalitic"), cînd concentraţiile ionilor de hidrogen sînt respectiv egale cu $[H^+]_1$ şi $[H^+]_2$.

Ecuaţia (2) duce la relaţia

$$(K_H - K_M)\,[H^+]_1 + \frac{K_A Kc}{[H^+]_1} = (K_H - K_M)\,[H^+]_2 + \frac{K_A\,Kc}{[H^+]_2}.$$

După împărţirea prin $(K_H - K_M)$ şi transformare, obţinem

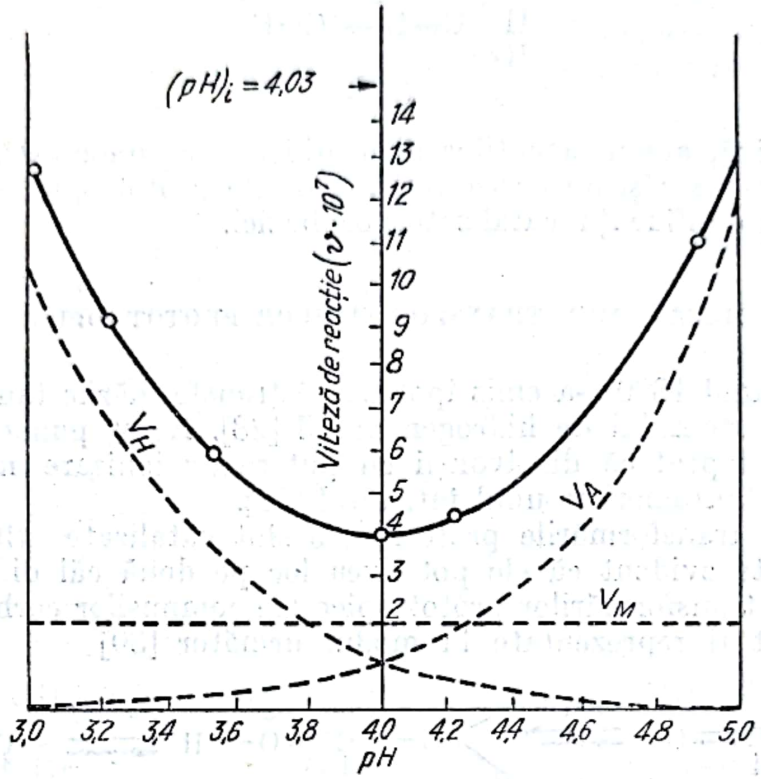
$$[H^+]_1\,[H^+]_2 = \frac{K_A Kc}{K_H - K_M} = [H^+]_i^2$$

$$(pH)_1 + (pH)_2 = 2(pH)_i$$

Relaţia între viteză şi pH trebuie să se exprime printr-o curbă simetrică.

Scanned with OKEN Scanner

O concordanţă perfectă între calcul şi experienţă a fost obţinută de Dawson şi Dean [27] la studiul vitezei de iodurare a acetonei în prezenţa acidului acetic şi a unor concentraţii variabile de acetat de sodiu. Rezultatele sînt reprezentate în figura 10.1



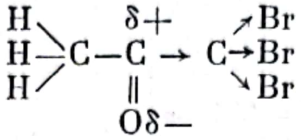
10.1. Viteza de iodurare a acetonei în prezenţa acidului acetic la diferite concentraţii de acetat de sodiu.

Viteza totală este reprezentată prin curba continuă. Curbele punctate reprezintă vitezele parţiale, referitoare la cataliza prin ioni de hidrogen (curba V_H), prin anioni (curba V_A) şi prin molecule nedisociate (curba V_M).

La cercetarea bromurării unei serii de acetone halogenate s-a găsit că poziţia punctului izocatalitic depinde de numărul atomilor de halogen, existenţi în molecula acetonei. La creşterea numărului atomilor de halogen (de exemplu la trecerea de la acetonă la tetrabromacetonă), acest punct se deplasează continuu spre concentraţii mai mari de acid. Astfel, în cazul acetonei substituite pH-ul mediului are o valoare ce se găseşte în partea acidă faţă de punctul isocatalitic, iar adăugarea de acid mineral duce la o creştere continuă a vitezei. În cazul monobromacetonei, al dibromacetonei asimetrice şi al dibromacetonei simetrice, adăugarea iniţială de acid mineral duce la scăderea vitezei, iar adăugarea ulterioară de acid mineral duce la creşterea acesteia. În cele trei cazuri de mai sus, punctul de viteză minimă se atinge la concentraţii de acid clorhidric de 0,002 M, 0,2 M şi 0,45 M. În cazul α,α,α-tribromacetonei punctul izocatalitic se atinge abia atunci cînd concentraţia acidului clorhidric devine 2M.

Scanned with OKEN Scanner

Deplasarea punctului izocatalitic spre domeniul aciditǎţii mari este în legǎturǎ cu faptul cǎ atomii de halogen atrag electronii grupei carbonilice, îngreunînd adiţia protonului-catalizator la oxigenul carbonilic



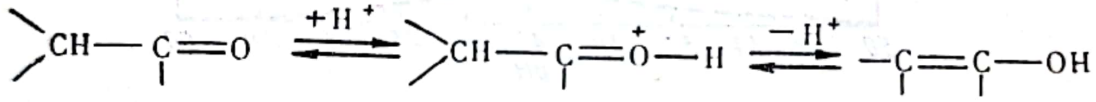
Dimpotrivă, atacul agenţilor nucleofili asupra unor astfel de compuşi se produce mai uşor şi de aceea transformările prototropice se produc aici foarte uşor sub influenţa catalizatorilor bazici.

MECANISMUL TRANSFORMĂRILOR PROTOTROPICE

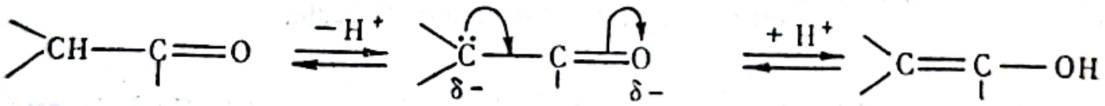
Încă în anul 1890 s-a emis ipoteza că transformările tautomere au loc prin ionizarea atomului de hidrogen mobil [28]. Acest punct de vedere se confirmă prin faptul că dizolvanţii cu putere de ionizare mare uşurează transformarea tautomerilor unul într-altul [29].

Deoarece transformările prototropice sînt catalizate atît de acizi, cît şi de baze, este evident că ele pot avea loc pe două căi diferite.

În cazul transformărilor prototropice ale compuşilor carbonilici ambele mecanisme pot fi reprezentate în modul următor [30]

I) 

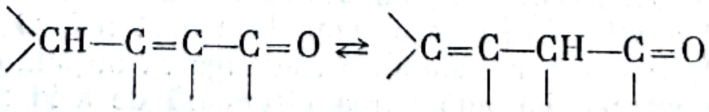
Acţiunea catalitică a acizilor

II) 

Acţiunea catalitică a bazelor

Stadiul iniţial constă în adiţia protonului la oxigenul grupei carbonilice (cataliză acidă), sau în extragerea atomului de hidrogen din poziţia α sub formă de proton (cataliză bazică).

Un mecanism analog a fost propus pentru tautomeria ceto-enolică [31] şi pentru tautomeria de trei carboni [32]. În ultimul caz transformarea reciprocă a izomerilor se produce numai atunci cînd sistemul este activat de grupe electronegative: carbonil, carbetoxi, nitril



În acest caz sînt mai eficace catalizatorii bazici, dar şi catalizatorii acizi pot produce această transformare.

Este important de menţionat că în conformitate cu teoria ionizării [33] aplicată la transformările prototropice, în principiu nu există nici o dife-

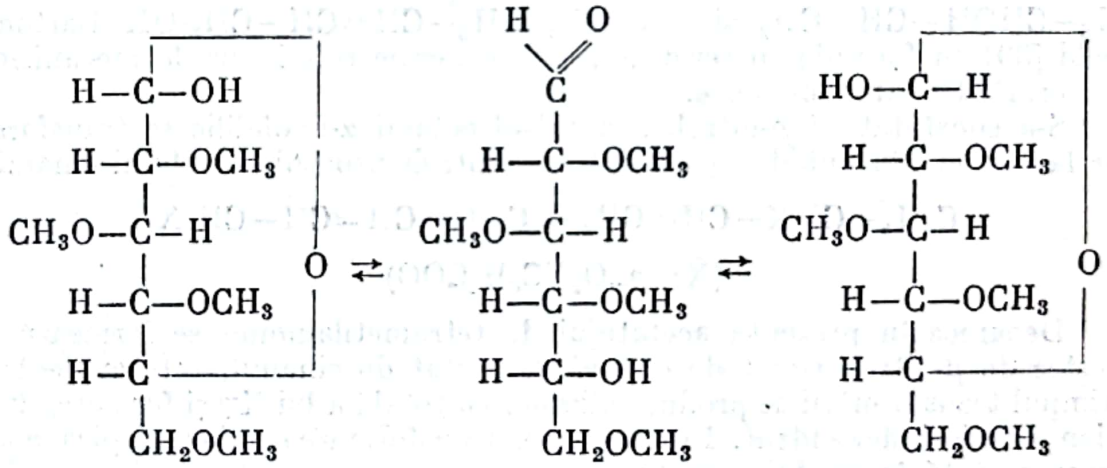
renţă între caracterul acid al pseudoacidului (de exemplu al acetonei, al nitroderivatului) şi un acid adevărat (de ex. enol, aci-nitroderivat), deoarece ambele grupe de substanţe sînt acizi adevăraţi, cu toate că primii sînt mult mai slabi decît ultimii.

Atît la ionizarea enolilor, cît şi a cetonelor sub influenţa catalizatorilor bazici, se formează acelaşi anion al enolului $>C=C-O^-$, în care sarcina negativă este concentrată, probabil, mai cu seamă la oxigen

Trebuie menţionat că în reacţii ca bromurarea acetonei nu este nevoie să se presupună formarea intermediară a enolului propriu-zis. Este mai probabil (în special în cataliza bazică) că intermediar se formează anionul enolului, care reacţionează repede cu halogenul (v. p. 509) iar viteza măsurabilă a transformării prototropice care se produc sub acţiunea bazelor este viteza de extragere a protonului de către bază [34].

Deoarece transformările prototropice sub acţiunea bazelor decurg cu adiţia şi eliminarea intermediară a protonului, este de presupus că aceste transformări se vor produce numai atunci cînd există un donor de protoni (un acid) şi un acceptor de protoni (o bază) (35).

Această ipoteză se confirmă prin rezultatele cercetării mutarotaţiei tetrametilglucozei [36] care constă probabil din două transformări prototropice



În mediu de cloroform, în absenţa catalizatorilor, tetrametilglucoza nu se modifică nici după o şedere de 10 zile.

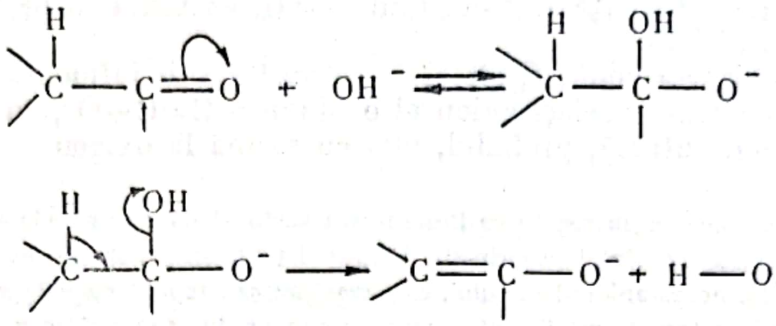
Mai tîrziu s-a constatat că nici piridina (acceptor de protoni) şi nici crezolul (donor de protoni) luaţi în parte nu catalizează mutarotaţia, dar în prezenţa lor simultană se produce o puternică acţiune catalitică [37].

La bromurarea acetonei şi a acizilor cetonici în dizolvanţi neapoşi şi în absenţa impurităţilor se observă o perioadă de inducţie considerabilă (de la 10 min la cîteva ore). Reacţia începe probabil abia atunci cînd în masa de reacţie pătrund impurităţi capabile să catalizeze transformarea.

Concepţiile de mai sus asupra mecanismului transformărilor prototropice concordă cu datele experimentale şi sînt astăzi admise universal.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru transformările prototropice catalizate de baze s-a propus şi o altă schemă, tot atît de probabilă [38]



Conform acestei scheme viteza transformării prototropice depinde de doi factori, şi anume de viteza interacţiunii cetonei cu catalizatorul şi de stabilitatea produsului de adiţie a catalizatorului la cetonă.

MECANISMUL TRANSFORMĂRILOR ANIONOTROPICE

Transformările anionotropice sînt mult mai puţin studiate decît cele prototropice.

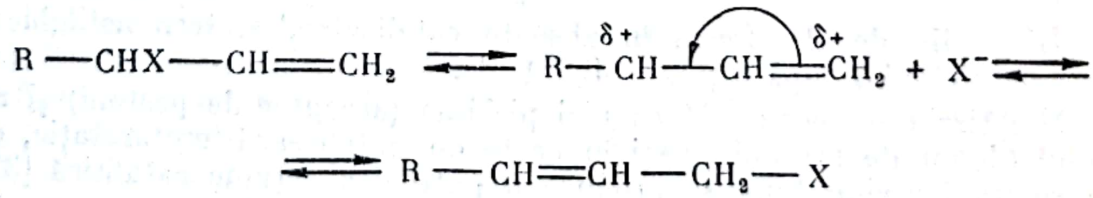
Pe baza cercetării transformărilor reciproce ale alcoolilor α-fenilalilic, C_3H_5—CHOH—CH=CH_2 şi cinamilic, C_6H_5—CH=CH—CH_2-OH Barton şi Ingold [39] au formulat o serie de reguli generale referitoare la mecanismul transformărilor anionotropice.

S-a constatat că *p*-nitrobenzoatul alcoolului α-fenilalilic se transformă uşor la fierbare în anhidridă acetică în *p*-nitrobenzoatul alcoolului cinamilic

$$C_6H_5—CHX—CH=CH_2 \rightarrow C_6H_5—CH=CH—CH_2X$$

$$(X=p\text{-}O_2NC_6H_4COO)$$

Deoarece în prezenţa acetatului de tetrametilamoniu se formează un amestec de *p*-nitrobenzoat de cinamil şi acetat de cinamil, este evident că în timpul transformării se produce eliminarea totală a lui X^- şi formarea unui cation cinetic independent. Prin urmare, transformarea anionotropică poate fi reprezentată în modul următor



Transformarea anionotropică se produce mai uşor sub influenţa a trei factori:

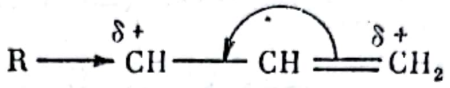
1. Capacitatea lui X de a forma un anion stabil. Astfel, alcoolii (X=OH) nu se transformă unul într-altul, pe cînd esterii acidului acetic (X=$OCOCH_3$) şi încă mai uşor, bromurile (X=Br) sînt capabile de transformări anionotropice.

2. La creşterea puterii de ionizare a mediului transformările anionotropice se produc mai uşor.

3. Anionotropia se produce mai uşor la accentuarea proprietăţilor donoare de electroni ale radicalului R

$$H < CH_3 < C_6H_5 < p\text{-}CH_3{-}C_6H_4$$

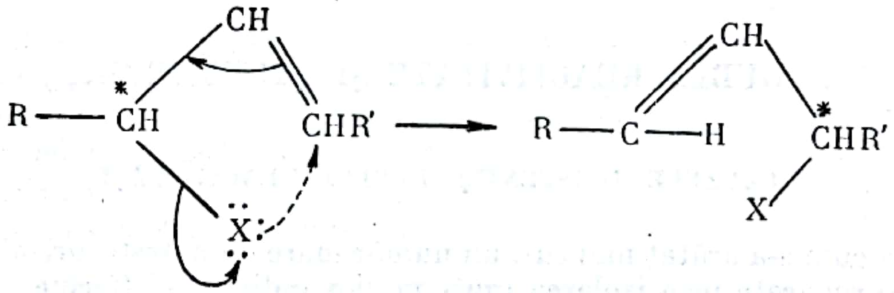
Aceasta se explică prin creşterea stabilităţii cationului



deoarece sarcina pozitivă devine mai puţin localizată (atomii respectivi din radicalul R capătă sarcini pozitive parţiale).

Mecanismul de mai sus al transformărilor prototropice, care au loc în dizolvanţi cu putere de ionizare mare, este analog cu mecanismul substituţiei nucleofile unimoleculare la atomul de carbon saturat (SN1).

Transformările anionotropice care au loc în dizolvanţi nepolari, sau în absenţa totală a dizolvantului, au probabil un alt mecanism, analog mecanismului SN2



Dacă în asemenea transformări anionotropice se porneşte de la un compus optic activ, activitatea optică se păstrează.

Probabil că în cazul general, în transformările anionotropice se pot produce simultan ambele procese (analog reacţiilor SN1 şi SN2).

Astfel, în reacţia

$$C_6H_5{-}\overset{*}{C}HX{-}CH{=}CH{-}CH_3 \rightarrow C_6H_5{-}CH{=}CH{-}\overset{*}{C}HX{-}CH_3$$

$$(X{=}OH,\ o\text{-}HOOCC_6H_4COO{-})$$

activitatea optică se păstrează în proporţie de 70%. Se poate presupune că această reacţie decurge în proporţie de 30% după mecanismul de ionizare, cu racemizare.

La înlocuirea grupei X din sistemul anionotropic printr-o altă grupă Y, grupa nouă se poate lega de acelaşi atom de carbon de care a fost legat X, sau de un alt atom de carbon*).

*) Cu transferul centrului de reacţie (v. p. 74).

Substituţia se poate face fie într-o singură etapă (schema II), fie în două etape (schema I), cînd după îndepărtarea lui X se produce adiţia lui Y la cation

$$\left.\begin{array}{l} R-CHX-CH=CH_2 \rightarrow X^- + [R-CH=CH-CH_2]^+ \\ Y^- + [R-CH=CH=CH_2]^+ \longrightarrow \left\{\begin{array}{l} \longrightarrow R-CHY-CH=CH_2 \\ \longrightarrow R-CH=CH-CH_2Y \end{array}\right. \end{array}\right\} \text{I}$$

$$Y^- + R-CHX-CH=CH_2 \longrightarrow \left\{\begin{array}{l} \longrightarrow X^- + R-CHY-CH=CH_2 \\ \longrightarrow X^- + R-CH=CH-CH_2Y \end{array}\right\} \text{II}$$

Dacă substituţia se face după schema I, în condiţii identice substanţele iniţiale izomere $R-CHX-CH=CH_2$ şi $R-CH=CH-CH_2X$ trebuie să dea în reacţia cu Y amestecuri identice de produşi finali izomeri*). În reacţiile după schema II nu trebuie să se formeze amestecuri identice de produşi finali.

Pe această cale s-a putut dovedi experiemental existenţa a două mecanisme de substituţie diferite în sistemele anionotropice.

DUBLA REACTIVITATE ŞI TAUTOMERIA

CAUZELE EXISTENŢEI DUBLEI REACTIVITĂŢI

După cum s-a arătat mai sus, un număr mare de amestecuri alelotropice au putut fi separate prin izolarea tautomerilor individuali (forme „desmotropice"). În cazul multor ceto-enoli, cu toate că formele desmotrope nu au putut fi izolate în stare pură, existenţa lor a putut fi dovedită în soluţie sau în topitură cu ajutorul metodelor fizico-chimice. Toate aceste substanţe au o dublă reactivitate.

Nu este de mirare că mai tîrziu s-a făcut ipoteza, în aparenţă plauzibilă, că motivul dublei reactivităţi a unei substanţe în general este determinat de existenţa a două (sau mai multe) forme desmotrope, fiecare din acestea dînd seria de derivaţi respectivi.

Astfel, dubla reactivitate a început să fie admisă ca un indiciu necesar şi suficient pentru existenţa tautomeriei.

De pildă, K. Meyer [40] defineşte tautomeria în modul următor: „Substanţele sînt tautomere, dacă ele formează două serii de derivaţi care se deduc din două formule izomere; aceste formule se deosebesc între ele prin poziţia atomului de hidrogen şi a uneia sau mai multor duble legături".

Schlenk şi Bergmann, definind tautomeria ca o izomerie dinamică între două forme desmotrope adaugă [41]:

*) V. p. 473.

„Pe lîngă aceasta se vorbeşte de tautomerie şi în acele cazuri cînd substanţa dă ambele serii de derivaţi, corespunzători formulelor de mai sus, cu toate că ea ca atare nu se cunoaşte decît într-o singură formă".

P. P. Şorîghin scria referitor la această problemă [42]: „Definiţia modernă a tautomeriei este următoarea: tautomeria este un fenomen care constă în aceea că substanţa organică dă două serii de derivaţi, corespunzînd la două formule de structură; în majoritatea cazurilor aceste formule se deosebesc între ele prin poziţia unuia (sau a mai multor) atomi de hidrogen şi prin prezenţa sau absenţa uneia (sau mai multor) duble legături; substanţa în stare liberă nu poate fi separată în forme izomere; noi tragem concluzia asupra existenţei celor două forme numai pe baza reacţiilor ei".

Identificarea tautomeriei cu dubla reactivitate a culminat prin recunoaşterea apriorică a faptului că în toate cazurile cînd se formează două serii de derivaţi, toţi derivaţii care au structura uneia din formele tautomere posibile se formează tocmai din această formă, iar toţi derivaţii care au structura celei de a doua forme tautomeră posibilă se formează din această a doua formă. Acest lucru se poate reprezenta schematic în modul următor

$$\begin{array}{ccc} & A \rightleftarrows B & \\ \swarrow & & \searrow \\ A' & & B' \end{array}$$

În ultimii ani, A. N. Nesmeianov şi colaboratorii au arătat [43], [44] că fenomenul de dublă reactivitate este mai cuprinzător decît fenomenul de tautomerie şi că în cazul general el este determinat de proprietăţile speciale ale moleculelor cu legături conjugate.

Această problemă a fost studiată cel mai amănunţit în cazul derivaţilor metalici ai sistemelor ceto-enolice.

Se ştie că sărurile alcaline ale ceto-enolilor există sub formă de săruri ale formelor enolice. Nu se cunoaşte nici un exemplu de izomerie de structură a sărurilor ceto-enolilor, care să depindă de poziţia diferită a atomului metalic. Cu toate acestea, în toate reacţiile de alchilare a sărurilor alcaline (şi altele) ale ceto-enolilor se formează derivaţi C-alchilaţi, adică derivaţi ai formei cetonice a substanţei

$$\begin{array}{c} -\overset{|}{C}=C- \\ | \\ O-Na \end{array} \xrightarrow{RI} \begin{array}{c} -\overset{|}{C}-C- \\ \| \quad | \\ O \quad R \end{array} + NaI$$

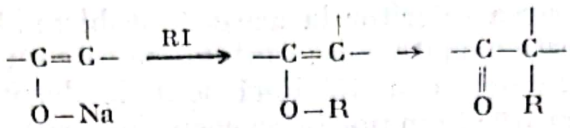
Numai cîteva reacţii de acilare (de exemplu cu clorocarbonat) duc la derivaţii O-substituiţi

$$\begin{array}{c} -\overset{|}{C}=C- \\ | \\ O-Na \end{array} \xrightarrow{Cl-COOC_2H_5} \begin{array}{c} -\overset{|}{C}=C- \\ | \\ O-COOC_2H_5 + NaCl \end{array}$$

Prin urmare, în acest caz se manifestă o dublă reactivitate, greu de explicat prin faptul că derivaţii cetonici se formează din formele cetonice, iar derivaţii enolici din formele enolice.

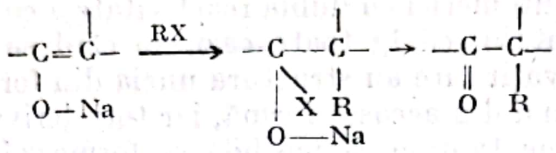
Scanned with OKEN Scanner

Pentru conservarea acestei premise, în diferite perioade s-au făcut diferite ipoteze asupra mecanismului reacţiei. Claisen presupunea [45] că iniţial are loc substituţia la oxigen, după care urmează o transpoziţie



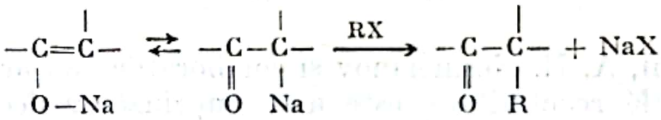
Această ipoteză a trebuit să fie părăsită, deoarece eterii enolilor nu dau o asemenea transpoziţie [46].

Michael [47] presupunea că iniţial halogenura de alchil se adiţionează la dubla legătură a enolatului, după care urmează eliminarea moleculei de NaX



Dar şi această ipoteză a trebuit să fie părăsită, deoarece în condiţiile reacţiei de alchilare a ceto-enolilor (mediu eteric sau alcoolic, prezenţa alcoxidului etc.) halogenurile de alchil nu se pot adiţiona la dublele legături [48].

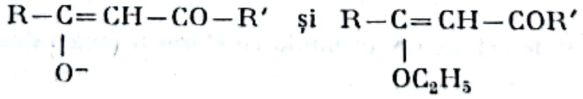
Hückel admite o pseudomerie a enolaţilor alcalini



Dar nici această ipoteză nu este fundamentată: ea presupune existenţa unor derivaţi organo-metalici ai formelor cetonice; singura dovadă în favoarea existenţei lor este C-alchilarea, pe care ei trebuie s-o explice. Este vorba deci de un cerc vicios.

În sfîrşit, Arndt şi Eistert [49] au emis ipoteza că sărurile substanţelor tautomere reacţionează în formă ionică. După această concepţie, la reacţia de alchilare sau de acilare nu participă sarea nedisociată a ceto-enolului, ci anionul lui a cărui sarcină este repartizată între atomii de carbon şi oxigen (ion „mezomer"). În conformitate cu aceasta, reactanţii electrofili pot ataca nu numai atomul de oxigen, dar şi atomul de carbon şi în funcţie de natura reactantului şi de condiţiile de reacţie se pot forma atît C-derivaţi, cît şi O-derivaţi.

În primul rînd trebuie menţionat faptul că anionii compuşilor β-dicarbonilici nu au structură „mezomeră", ci probabil structură de enolat (posibil cu densitate electronică puţin mărită la atomul de carbon). Astfel, proprietăţile lor spectrale se caracterizează printr-o mare asemănare cu derivaţii O-alchilaţi respectivi ai enolilor

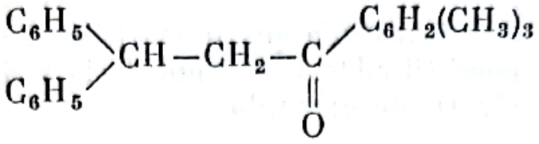


Deci, atît derivaţii C-alchilaţi, cît şi derivaţii O-alchilaţi trebuie să se formeze dintr-un anion cu structură de enolat. În sfîrşit, trebuie avut în vedere că derivaţii metalici ai sistemelor ceto-enolice au reactivitate dublă chiar în asemenea condiţii, în care formarea anionilor lor este exclusă, după cum se va arăta mai departe.

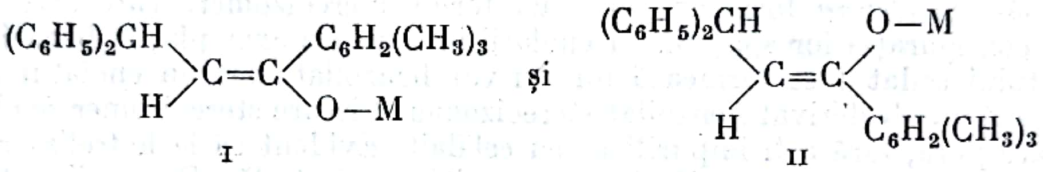
Prin urmare, concepţia că fiecare formă tautomeră formează derivaţi cu structură corespunzătoare acestei forme şi concepţia mai largă asupra concordanţei perfecte între fenomenele

de dublă reactivitate şi de tautomerie nu poate explica neforţat numeroasele aspecte ale dublei reactivităţi a derivaţilor metalici ai cetoenolilor.

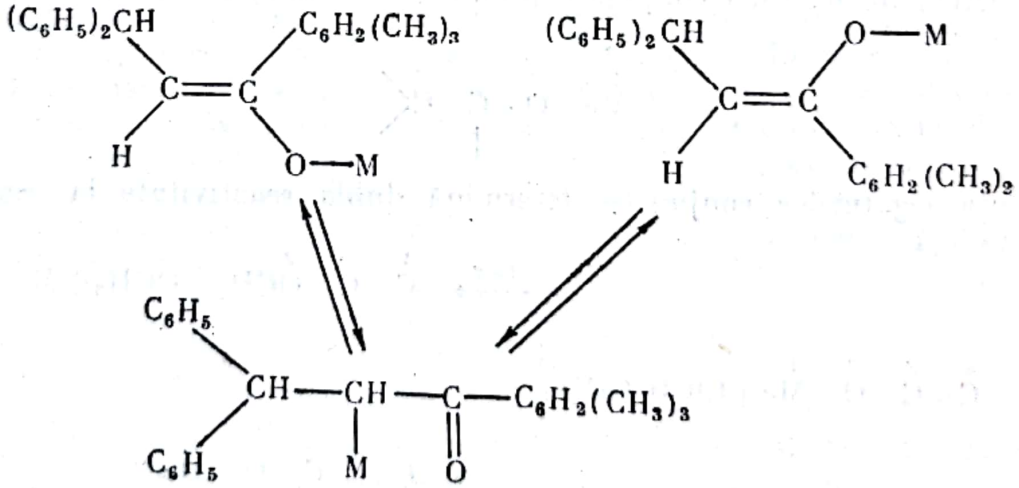
A. N. Nesmeianov, V. A. Sazanova şi colaboratori [50] au cercetat dubla reactivitate a derivaţilor metalici (de litiu, de sodiu şi de magneziu) ai difenilpropiomezitilenei



S-a dovedit riguros că aceşti derivaţi metalici ai difenilpropiomezitilenei au structură de enolat, deoarece ei există în două forme stereoizomere (*cis* şi *trans*) I şi II



S-a mai arătat că în anumite condiţii aceşti stereoizomeri nu se pot transforma unul într-altul şi prin urmare, tautomeria ceto-enolică nu are loc. Dacă ar exista o tautomerie cetoenolică a derivaţilor metalici ai difenilpropiomezitilenei (aşa cum presupunea Hückel pentru esterul acetilacetic sodat), cei doi stereoizomeri ai enolatului ar putea să se transforme unul într-altul prin intermediul formei cetonice

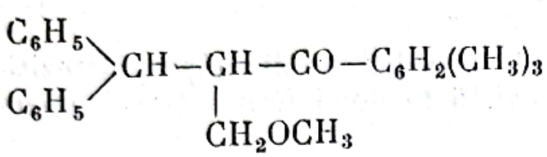


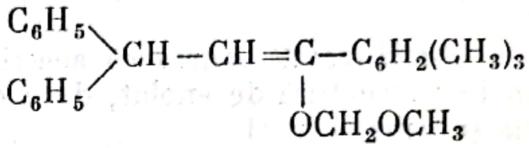
În sfîrşit, s-a arătat că în enolaţi legătura între oxigen şi metal nu este ionică $=\overset{|}{C}-O^{-}Me^{+}$, ci covalentă, $=\overset{|}{C}-C-O-Me$. În cazurile cînd această legătură devine ionică, izomeria *cis-trans* dispare. Astfel, dacă Li, Na sau Mg

se înlocuiesc prin tetrametilamoniu, evident că legătura acestuia cu oxigenul va fi ionică, $=C-O^{-}\overset{+}{N}(CH_3)_3$; în acest caz nu se pot izola izomeri *cis-trans*.

În consecinţă, cauza dublei reactivităţi a derivaţilor metalici ai ceto-enolilor nu trebuie căutată în proprietăţile anionului „mezomer", aşa cum presupuneau Arndt şi Eistert, ci în proprietăţile enolaţilor cu structură covalentă*).

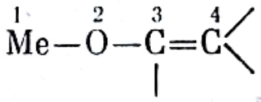
Enolaţii stereoizomeri ai difenilpropiomezitilenei se caracterizează prin dublă reactivitate : în condiţii adecvate ei pot da la alchilare şi la acilare atît O-derivaţi, cît şi C-derivaţi, de exemplu



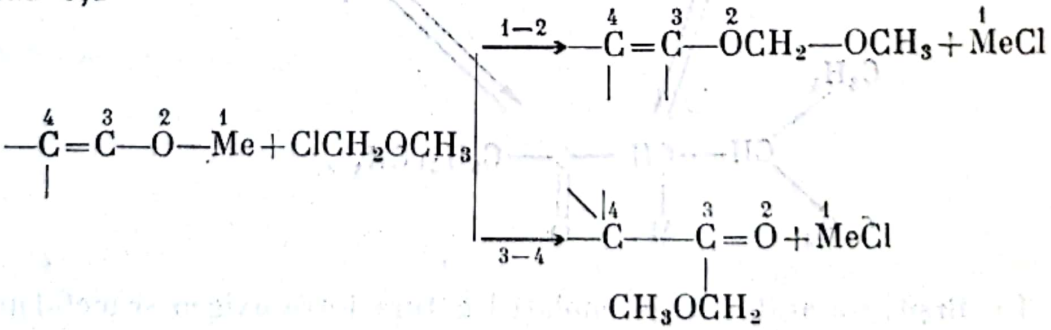


O-derivaţii se formează în două forme stereoizomere care corespund după configuraţia lor spaţială cu enolaţii iniţiali. De exemplu, la benzoilarea enolatului sodat I se formează un derivat benzoilat, iar din enolatul II se formează un alt derivat benzoilat stereoizomer. Fiecare stereoizomer se obţine în stare pură, fără a fi impurificat cu celălalt. Evident că la hidroliză ambii derivaţi benzoilaţi dau difenilpropiomezitilena iniţială. Derivaţii cetonici se formează întotdeauna într-o singură formă, indiferent dacă reacţia s-a efectuat cu enolatul *cis* sau *trans*.

Aceste lucrări ale lui A. N. Nesmeianov şi colaboratori arată că pentru apariţia dublei reactivităţi (a proprietăţii enolaţilor de mai sus de a da C- şi O-derivaţi) nu este obligatorie existenţa izomeriei de echilibru. În aceste cazuri şi în multe altele, dubla reactivitate se datoreşte unei alte cauze. După concepţia lui A. N. Nesmeianov, dubla reactivitate apare datorită prezenţei unui sistem de legături conjugate (duble sau simple) în moleculele lor. În cazul cercetat

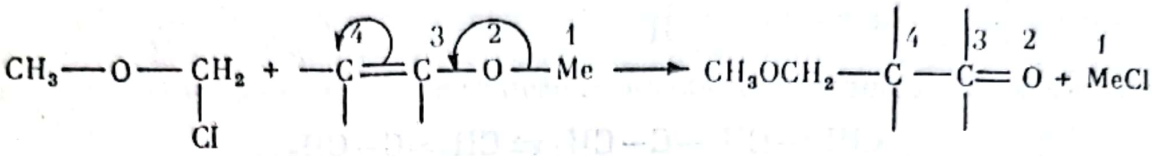


existenţa legăturilor conjugate determină dubla reactivitate la legăturile 1,2 sau 3,4

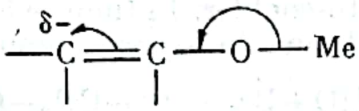


*) V. însă nota de la p. 79.

În primul caz reacţia de substituţie se produce la atomul de carbon legat de substituentul care părăseşte molecula (atomul metalic). În al doilea caz noul substituent se leagă de atomul de carbon care se găseşte la celălalt capăt al sistemului conjugat. Reacţiile de acest tip sînt definite de A. N. Nesmeianov ca reacţii *cu transferul centrului de reacţie*



Cationul acil sau alchil (noul substituent) atacă atomul de carbon căruia i se transmite în momentul reacţiei perechea de electroni necesară formării noii legături şi care este pusă în libertate la ruperea legăturii oxigen-metal. Prin urmare, acţiunea sistemului conjugat constă în deplasarea, uşor de provocat, a perechilor de electroni ai legăturilor 1—2 şi 3—4. Chiar în ipoteza existenţei unei anumite sarcini negative parţiale la atomul C_4 al sistemului ce nu reacţionează (această sarcină nu poate fi decît foarte mică)



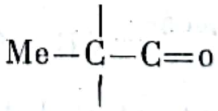
şi în acest caz în momentul reacţiei se produce neapărat deplasarea suplimentară a electronilor, cercetată mai sus.

Prin urmare, în cazul derivaţilor metalici ai difenilpropiomezitilenei s-a putut dovedi experimental posibilitatea formării a două serii de derivaţi, *fără izomerie dinamică.*

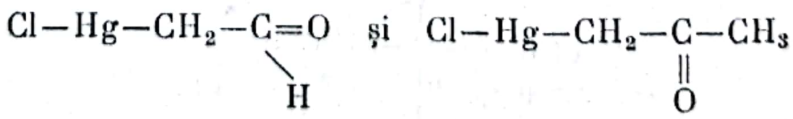
Din aceleaşi date experimentale mai rezultă că regula conform căreia derivaţii cetonici se formează din forma cetonică iar derivaţii enolici din forma enolică, nu este întotdeauna valabilă. Atît derivaţii cetonici, cît şi derivaţii enolici ai difenilpropiomezitilenei au fost obţinuţi din formele enolice.

Este foarte probabil că reacţii analoge au loc şi în cazul derivaţilor metalici ai altor sisteme tautomere, de exemplu, lactam-lactimă. În aceste sisteme derivaţii metalici au evident formă lactimică, dar în diferite reacţii ei pot forma atît derivaţi lactamici, cît şi derivaţi lactimici.

Dubla reactivitate a derivaţilor metalici, care au într-o anumită măsură un sistem invers de atomi



a fost studiată de A. N. Nesmeianov, I. F. Luţenko, E. G. Perevalova [51] în cazul derivaţilor organo-mercurici ai aldehidelor şi cetonelor. Oxoderivaţii α-mercuraţi, de exemplu clormercuriacetaldehida şi clormercuriacetona



sînt fără îndoială compuşi organo-mercurici adevăraţi. Aceasta se dovedeşte de exemplu prin faptul că sub acţiunea alcaliilor ei nu separă oxid de mercur, iar la reducere dau alcoolii mercuraţi corespunzători, de exemplu

$$ClHg-CH_2-C(=O)-H \rightarrow ClHg-CH_2-CH_2-OH$$

La aceşti compuşi nu există tautomerie

$$ClHg-CH_2-C(=O)-CH_3 \rightleftarrows CH_2=C(OHgCl)-CH_3$$

ceea ce se confirmă prin stabilitatea cetonelor α-mercurate faţă de soluţia rece de permanganat. Este evident că aceşti compuşi nu sînt în echilibru cu enolaţii mercuraţi izomeri, deoarece aceştia din urmă ar trebui să se oxideze neapărat.

Cu toată structura lor cetonică, oxoderivaţii α-mercuraţi au o dublă reactivitate caracteristică ceto-enolilor. În timp ce în reacţia cu bromul atomul de mercur se înlocuieşte cu brom, cu formarea unui C-derivat

$$ClHg-CH_2-CHO + Br_2 \rightarrow Br-CH_2-CHO + HgClBr$$

aceste substanţe formează cu multe halogenuri de acil derivaţi la oxigen (eteri vinilici)

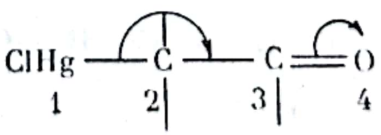
$$ClHg-CH_2-C(=O)-H + Cl-C(=O)-R \rightarrow CH_2=CH-O-C(=O)-R + HgCl_2$$

Este interesantă comportarea lor faţă de trifenilhalogenometani; reacţia cu aceştia duce atît la C-derivaţi, cît şi la O-derivaţi, în funcţie de natura derivatului halogenat

$$ClHg-CH_2-CHO \xrightarrow{(C_6H_5)CCl} (C_6H_5)_3C-CH_2-CHO + HgCl_2$$

$$ClHg-CH_2-CHO \xrightarrow{(O_2NC_6H_4)_3CBr} CH_2=CH-O-C(C_6H_4NO_2)_3 + HgClBr$$

Deoarece în aceste substanţe atomul de mercur este legat de carbon, este evident că la formarea O-derivaţilor reacţia are loc cu transferul centrului de reacţie, iar cauza dublei reactivităţi rezidă nu în echilibrul tautomer, ci în existenţa conjugării σ, π a legăturilor 1,2 şi 3,4



Acest caz se deosebeşte de cazul derivaţilor metalici ai difenilpropiomezitilenei prin aceea că aici, atît derivaţii cetonici, cît şi derivaţii enolici provin din formele cetonice.

O clasă bine studiată de substanţe care manifestă dublă reactivitate în absenţa tautomeriei sînt combinaţiile sărurilor de metale grele cu compuşii nesaturaţi (hidrocarburi acetilenice, olefine, oxid de carbon).

Clorura de β-clorvinilmercur (I), care se obţine prin adiţia clorurii mercurice la acetilenă [52] şi diclorura de β-clorvinilmercur (II), care se formează sub acţiunea amoniacului asupra clorurii de β-clorvinilmercur [53]

$$ClCH{=}CH{-}HgCl \qquad (ClCH{=}CH)_2Hg$$
(I) (II)

sînt fără îndoială compuşi organo-mercurici β-clorvinilici adevăraţi, deoarece în multe reacţii de schimb se înlocuieşte grupa HgCl

$$ClCH{=}CH{-}HgCl + I_2 \rightarrow ClCH{=}CHI + HgClI$$

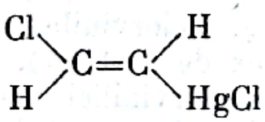
$$ClCH{=}CH{-}HgCl + Cl_2 \rightarrow ClCH{=}CHCl + HgCl_2$$

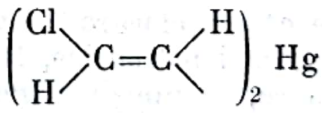
$$ClCH{=}CH{-}HgCl + HBr \rightarrow ClCH{=}CH_2 + HgClBr$$

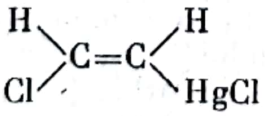
$$(ClCH{=}CH)_2Hg + ICl_3 \rightarrow ClCH{=}CHICl_2 + ClCH{=}CH{-}HgCl$$

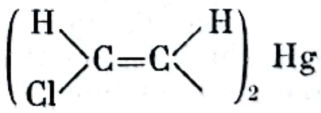
$$(ClCH{=}CH)_2Hg + SnCl_2 \rightarrow (ClCH{=}CH)_2SnCl_2 + Hg$$

Atît în cazul clorurii de vinilmercur, cît şi în cazul diclorurii de vinilmercur s-au putut izola izomeri *cis-trans* stabili


trans


trans


cis


cis

Cu toate acestea, într-o serie de reacţii, toţi aceşti compuşi elimină uşor acetilenă, punînd în libertate elementele clorurii mercurice. Aceasta se produce, de exemplu, la încălzirea substanţelor peste temperatura de topire

$$(ClCH{=}CH)_2Hg \rightarrow ClCH{=}CH{-}HgCl + H{-}C{\equiv}C{-}H$$

$$ClCH{=}CH{-}HgCl \rightarrow HgCl_2 + H{-}C{\equiv}C{-}H$$

Scanned with OKEN Scanner

Încă mai uşor, chiar la temperatura camerei, se produce eliminarea acetilenei la tratarea tuturor celor patru substanţe cu reactanţi capabili să lege într-un mod oarecare clorura mercurică (iodură de potasiu, cianură de potasiu etc.).

Aceste reacţii amintesc foarte mult reacţiile combinaţiilor complexe. Din acest punct de vedere ele pot fi reprezentate analog „reacţiilor de penetrare" ale lui Werner, adică reacţiilor de schimb între adenzii primei sfere a complecşilor

$$C_2H_2Hg\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 3KI \rightarrow C_2H_2 + [IHg]\begin{matrix}I\\I\end{matrix}K + 2KCl$$

$$\begin{matrix}C_2H_2 & Cl\\ & Hg\\ C_2H_2 & Cl\end{matrix} + 4KI \rightarrow 2C_2H_2 + \begin{matrix}I & IK\\ [Hg] & \\ I & IK\end{matrix} + 2KCl$$

$$\begin{matrix}C_2H_2 & Cl\\ & Hg\\ C_2H_2 & Cl\end{matrix} + 4KCN \rightarrow 2C_2H_2 + \begin{matrix}CN & CNK\\ [Hg] & \\ CN & CNK\end{matrix} + 2KCl$$

$$C_2H_2HgCl_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow C_2H_2 + Na_2[Hg(S_2O_3)_2] + 2NaCl$$

Din aceleaşi reacţii, care duc la eliminarea acetilenei, fac parte reacţiile cu compuşii organici ai magneziului şi staniului şi reacţiile cu diazometanul

$$C_2H_2HgCl_2 + C_6H_5MgBr \rightarrow C_2H_2 + C_6H_5HgCl + HgClBr$$

$$C_2H_2HgCl_2 + 2C_6H_5SnCl_3 \xrightarrow{NaOH} C_2H_2 + (C_6H_5)_2Hg + Na_2SnO_3$$

$$C_2H_2HgCl_2 + CH_2N_2 \rightarrow C_2H_2 + ClCH_2HgCl + N_2$$

În aceste cazuri clorura de vinilmercur şi diclorvinilmercurul se comportă analog clorurii mercurice, legată complex de acetilenă.

Prin urmare, compuşii organo-mercurici clorvinilici manifestă dublă reactivitate. În funcţie de natura reactantului şi de condiţiile de reacţie ei se comportă fie ca compuşi organometalici adevăraţi, fie ca combinaţii complexe.

O dublă reactivitate analogă se constată la compuşii clorvinilici ai stibiului [54], staniului [55], plumbului [56], taliului [57] şi la produşii de adiţie a sărurilor mercurice la olefine [58] şi la oxidul de carbon [59].

Reactivităţile multor produşi de adiţie a sărurilor mercurice la acetilenă şi la olefine (denumiţi de Nesmeianov „compuşi cvasi-complecşi) se aseamănă atît de mult, încît cauzele care determină proprietăţile lor speciale şi cărora li se datoreşte asemănarea lor cu combinaţiile complexe trebuie să fie comune.

Este evident că aceste cauze nu pot consta într-o formă nouă de tautomerie — izomerizarea reversibilă a compusului organometalic clorvinilic adevărat într-o combinaţie complexă adevărată, de exemplu

$$ClCH{=}CH{-}HgCl \rightleftarrows C_2H_2 \cdot HgCl_2$$

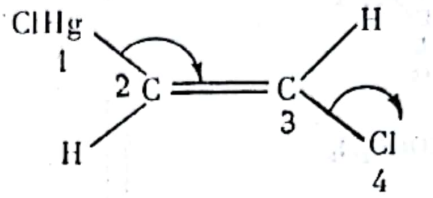
Scanned with OKEN Scanner

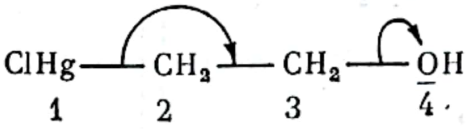
deoarece în acest caz existenţa unor izomeri stabili *cis-trans* ai compuşilor organo-metalici clorvinilici ar fi imposibilă. Din acelaşi motiv nu se poate admite existenţa unui echilibru mobil între aducţi şi produşii lor de disociere, de exemplu

$$ClCH=CH-HgCl \rightleftarrows H-C\equiv C-H + HgCl_2$$

Prin urmare, în cazul combinaţiilor cvasi-complexe întîlnim din nou dublă reactivitate, datorită nu tautomeriei, ci altor cauze.

Aceste cauze rezidă în proprietatea legăturilor 1,2 şi 3,4 de a se polariza uşor sub acţiunea reactantului. Deplasarea electronilor se produce în direcţia indicată de săgeţile curbe





Reacţiile de eliminare a hidrocarburilor (acetilenă, etilenă), neobişnuite pentru compuşii organo-metalici se datoresc tocmai acestei polarizabilităţi uşoare*) a legăturilor conjugate 1,2 şi 3,4.

În consecinţă, din cele expuse mai sus rezultă că dubla reactivitate nu este legată întotdeauna de existenţa tautomeriei. Fenomenul de dublă reactivitate este mai larg şi mai răspîndit decît fenomenul de tautomerie. Prin urmare, este mult mai corect de a încadra în tautomerie numai domeniul fenomenelor prevăzute de Butlerov, şi anume domeniul izomerizărilor reversibile de echilibru.

ECHILIBRUL TAUTOMER

Echilibrul tautomer se caracterizează prin poziţia şi viteza stabilirii lui în diferite medii. Atît poziţia, cît şi viteza stabilirii echilibrului tautomer sînt foarte diferite, aşa cum se vede din tabelele 10.1 şi 10.2 pentru diferite substanţe.

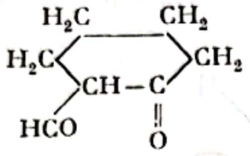
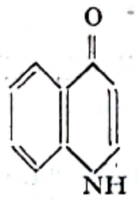
Poziţia şi viteza stabilirii echilibrului sînt foarte mult influenţate de natura dizolvantului (v. de exemplu tabela 10.3), cît şi de catalizator.

Regulile echilibrului tautomer în soluţii diluate au fost stabilite experimental. Pe baza unui vast material experimental K. Meyer a stabilit [61] că constanta echilibrului tautomer este proporţională cu constanta de enoli-

*) Acest efect este probabil pur dinamic, el se manifestă în momentul reacţiei, deoarece studiul spectrelor Raman arată că moleculele compuşilor organo-mercurici β-clorvinilici conţin o dublă legătură, fără nuanţă de triplă legătură [60].

Tabela 10.1

Constantele echilibrului tautomer

Substanţa	Constanta echilibrului tautomer în soluţie apoasă*) $K_{T,H_2O} = \frac{C_E}{C_C}$ *)
	0,94
$CH_3COCH_2COOC_2H_5$	4.10^{-3}
$CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5$	9.10^{-4}
	$7,8.10^{-5}$
CH_3COCH_3	$2,5.10^{-6}$
CH_3NO_2	4.10^{-8}

*) C_C şi C_E — concentraţiile formei enolice şi cetonice.

zare a substanţei date şi cu constanta care caracterizează capacitatea de enolizare a dizolvantului dat

$$K_T = EL \text{ (formula lui K. Meyer)}$$

K_T este constanta echilibrului tautomer, E — „constanta de enolizare", caracteristică pentru fiecare substanţă tautomeră, L — constanta ce caracterizează „capacitatea de enolizare" a dizolvantului. Esterul acetilacetic este luat de K. Meyer ca etalon în toţi dizolvanţii; pentru acesta $E = 1$.

Valorile lui E pentru diferite substanţe tautomere sînt date în tabela 10.4*).

*) Datele numerice din tabelele 10.1, 10.2, 10.4 sînt luate din lucrarea lui M. I. Kabacinik [62].

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 10.2

Uşurinţa transformării reciproce a formelor tautomere

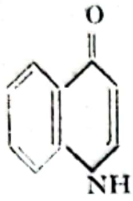
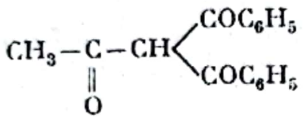
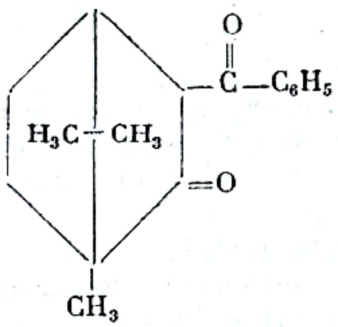
Substanţa	Uşurinţa transformării reciproce a formelor tautomere
	echilibrul se stabileşte practic instantaneu; izomerii nu pot fi separaţi în nici un fel de condiţii
$CH_3COCH_2COCH_3$	echilibrul se stabileşte după 20—30 min la temperatura camerei; izomerii pot fi separaţi la —70°C
	
	echilibrul se stabileşte în cîteva săptămîni; izomerii sînt stabili în condiţii obişnuite

Tabela 10.3

Conţinutul de formă enolică în soluţiile de ester acetilacetic, în diferiţi dizolvanţi (la 18°C)

Dizolvant	% Enol	Dizolvant	% Enol
Apă	0,40	Acetonă	7,3
Metanol 25%	0,83	Cloroform	8,2
Metanol 50%	1,52	Nitrobenzen	10,1
Etanol 50%	2,18	Acetat de etil	12,9
Metanol	6,87	Benzen	16,2
Etanol	10,52	Eter etilic	27,1
Propanol	12,45	Sulfură de carbon	32,4
Alcool amilic	15,33	Hexan	46,4

Tabela 10.4

Constanta de enolizare a diferiţilor compuşi

Substanţa	E	Substanţa	E
Metildibenzoilmetan	0,02	Acetilcamfor	7,0
Ester etilacetilacetic	0,23	Tribenzoilmetan	10
Metilbenzoilacetonă	0,6	Benzoilcamfor	12
Ester acetilacetic	1,00	3-Bromacetilacetona	22,5
Ester benzoilacetic	2,3	Acetilacetona	33
2-Metilindandionă	2,75	Benzoilacetona	120
1,3-Indandionă	3,75	Dibenzoilmetan	350
		Dimedona	5075

O a doua relaţie importantă care caracterizează echilibrul tautomer în soluţii diluate a fost găsită de Dimroth [63]. În formula lui Dimroth poziţia echilibrului este pusă în legătură cu solubilitatea formelor tautomere

$$K_T = G\frac{L_e}{L_c},$$

unde K este constanta echilibrului tautomer, L_c şi L_e — solubilitatea formei cetonice şi enolice într-un dizolvant dat, G constantă caracteristică pentru dizolvant. Formula lui Dimroth se poate aplica nu numai echilibrului tautomer, ci oricărui echilibru chimic [64].

Concepţiile moderne asupra mecanismului stabilirii echilibrului ceto-enolic constau în următoarele. Transformarea formei cetonice în formă enolică şi a formei enolice în formă cetonică au loc în urma disocierii acide a ambelor forme, cu formarea aceluiaşi anion. Structura chimică a anionului depinde de natura substanţei tautomere. Pentru compuşii β-dicarbonilici atît anionul formei cetonice, cît şi anionul formei enolice au probabil structură de enolat, cu sarcina negativă aşezată în special la oxigen. Rolul de transportor de protoni poate fi jucat de moleculele dizolvantului protofil, de anionii dizolvantului, dacă moleculele lui sînt capabile să cedeze un proton şi de alte baze existente în soluţie (amănunte v. p. 514-515).

Schema mecanismului de stabilire a echilibrului ceto-enolic poate fi reprezentată în modul următor*)

$$CH + S \rightleftarrows A^- + HS^+ \rightleftarrows EH + S$$

Aici CH reprezintă cetona, EH-enolul, A-anionul comun cetonei şi enolului, S-bază.

M. I. Kabacinik [63] a aplicat la calculul echilibrului tautomer teoria echilibrului acid-bază, dezvoltată de Brönsted [66], iar în ultimul timp de N. A. Izmailov [67]. El a confirmat schema de mai sus a stabilirii echilibrului tautomer şi a dedus unele relaţii cantitative fundamentale care caracterizează echilibrul tautomer. Astfel, constanta echilibrului tautomer K_{TS} este egală

*) Aceste concepţii şi concluzii, ca şi cele ce urmează, pot fi aplicate multor altor forme de tautomerie (în afară de cea ceto-enolică).

Scanned with OKEN Scanner

cu raportul constantelor de ionizare ale celor două forme (K_{CS} și K_{ES}) într-un mediu dat S

$$K_{TS} = \frac{K_{CS}}{K_{ES}}.$$

Ea poate fi exprimată cu ajutorul constantei termodinamice de ionizare K_C și K_E și al coeficienților de activitate ai formei cetonice și enolice

$$K_{TS} = \frac{K_C}{K_E} \frac{f_{KS}}{f_{ES}}$$

Raportul între constantele termodinamice, denumit de autor „*constanta termodinamică a echilibrului tautomer*" nu depinde de natura dizolvantului (pentru activități raportate la starea standard, unică pentru toți dizolvanții) și caracterizează „tendința de enolizare" a cetonelor

$$K_T = \frac{K_C}{K_E}.$$

Raportul între coeficienții de activitate $\frac{f_{CS}}{f_{ES}}$ caracterizează influența dizolvantului asupra poziției echilibrului (capacitatea de enolizare a dizolvantului).

Calculul echilibrului tautomer ceto-enolic în soluții diluate poate fi efectuat în același mod ca și calculul echilibrului acid-bază [68].

Cercetînd influența dizolvantului asupra poziției echilibrului tautomer se poate deduce, cu ajutorul teoriei echilibrului acid-bază, relația între constantele echilibrului tautomer în diferite medii S_1 și S_2

$$K_{TS_1} = K_{TS_2} + \text{const.}$$

și în definitiv, formula lui Meyer

$$K_{TS} = EL \text{ [69]}$$

În consecință, cetonelor și enolilor li se pot aplica regulile cunoscute ale echilibrului acid-bază, deduse pentru acizii și bazele obișnuite. Regulile deduse în acest mod au o mare importanță, deoarece ele creează posibilitatea caracterizării cantitative a transformărilor tautomere ale ceto-enolilor.

DUBLA REACTIVITATE A SUBSTANȚELOR TAUTOMERE CU ECHILIBRU PUTERNIC DEPLASAT

După cum s-a arătat mai sus, în derivații metalici ai ceto-enolilor, dubla reactivitate nu este în legătură cu existența tautomeriei. Derivații metalici au o anumită structură (de exemplu de enolat în cazul difenilpropiomezitilenei), dar reacționează în două moduri (fără sau cu transferul centrului de reacție) formînd atît derivați cu structură enolică, cît și derivați cu structură cetonică.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă substanţa este tautomeră, cea mai simplă ipoteză constă în aceea că forma cetonică trebuie să dea derivaţi cetonici, iar forma enolică, derivaţi enolici (v. p. 502).

Reacţiile adevărate sînt însă mult mai complicate, după cum a arătat M. I. Kabacinik [62].

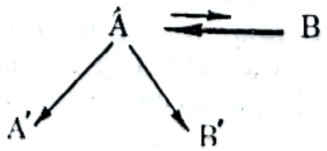
Să cercetăm mai întîi cazul echilibrelor tautomere puternic deplasate. Pentru explicarea dublei reactivităţi a substanţelor pentru care nu s-a putut constata prin nici o metodă echilibrul tautomer, s-a propus noţiunea de *pseudomerie*.

După Knorr [70], în cazul pseudomeriei există un echilibru tautomer deplasat la limită, în care concentraţia uneia din formele tautomere este neglijabil de mică, dar ale cărei molecule sînt extrem de reactive. În cazul unui echilibru care se stabileşte repede, substanţa trebuie să reacţioneze în două moduri, iar fiecare formă tautomeră formează derivaţii respectivi. Concepţiile asupra pseudomeriei au fost dezvoltate de Ingold şi Thorpe [71] în al treilea deceniu al secolului nostru; astăzi ele sînt împărtăşite de W. Hückel [72].

Dacă echilibrul A⇄B este deplasat spre A (constantă de echilibru $K_T \ll 1$), formarea lui A′ din A este foarte probabilă. În schimb formarea lui B′ din B în cazul echilibrelor foarte mult deplasate spre A nu este întotdeauna posibilă, deoarece transformarea amestecului de echilibru A ⇄ B în B′ după schema transformării pseudomere

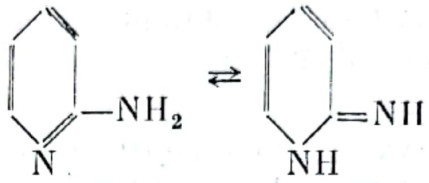
$$A \underset{K}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} B \xrightarrow{K_3} B' (K_T = K_1/K_2),$$

se produce întotdeauna mai încet decît s-ar produce transformarea directă A → B′ pentru aceeaşi concentraţie iniţială. Dacă K_T este foarte mic (sub 10^{-10}), viteza de formare a lui B′ după schema B → B′ este foarte mică (din cauza concentraţiei mici a lui B). Pentru ca B să se transforme în B′ cu o viteză observabilă trebuie ca constanta de viteză K_3 a reacţiei B → B′ să fie extraordinar de mare, de ordinul 10^{10}—10^{12} s^{-1} pentru procesele unimoleculare şi 10^{10}—10^{11} $l.mol.^{-1}s^{-1}$ pentru cele bimoleculare. Asemenea valori mari ale constantelor de viteză nu sînt caracteristice pentru reacţiile moleculelor organice, ci numai pentru reacţiile ionilor sau radicalilor (şi ale atomilor). Din cele expuse mai sus rezultă deci că în echilibrele tautomere A⇄B puternic deplasate spre A ($K_T \ll 10^{-10}$), B′ nu se poate obţine practic din B şi în consecinţă B′ se formează direct din A. Din aceasta rezultă că ipoteza asupra pseudomeriei nu se poate aplica echilibrelor puternic deplasate. Dacă însă echilibrul A⇄B nu este deplasat prea mult, el este un echilibru tautomer obişnuit (limita inferioară a lui K_T este de ordinul 10^{-6} — 10^{-8}). În aceste cazuri prezenţa formei B poate fi dovedită, concentraţia ei este măsurabilă. În consecinţă, ipoteza asupra pseudomeriei nu este justificată şi această noţiune trebuie să fie părăsită.



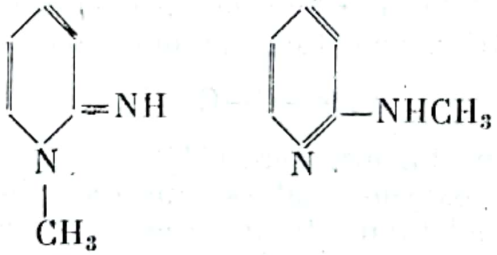
Dubla reactivitate a substanţelor tautomere cu echilibru puternic deplasat este determinată de decurgerea reacţiei după două căi posibile: fără transferul centrului de reacţie şi cu transferul centrului de reacţie. Ambele serii de derivaţi ai lui A şi B provin din A şi nu din B

Se cunoaşte un număr mare de reacţii de acest gen. Astfel, pentru α-aminopiridină este caracteristică o dublă reactivitate, care a fost interpretată de A. E. Cicibabin [37] ca o manifestare a tautomeriei



(I) (II)

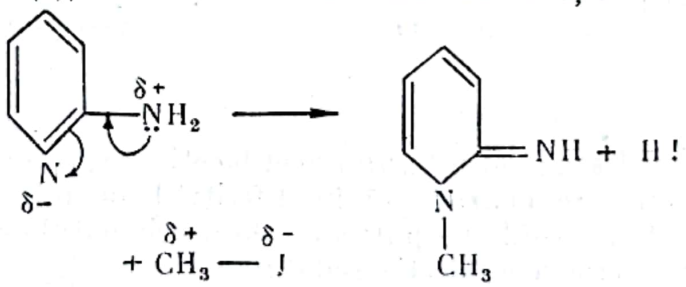
Metilarea aminopiridinei cu halogenuri de alchil duce la N-metilpiridonimină (III), iar metilarea sării de sodiu a aminopiridinei duce la metilaminopiridina (IV)



(III) (IV)

Goldfarb şi Setkina [74] au arătat însă prin cercetarea spectrelor de absorbţie ale α-aminopiridinei că dacă forma (II) există în amestec, cantitatea este atît de mică, încît ea nu poate fi decelată spectral.

Din aceasta rezultă că derivaţii piridoniminei nu se formează din forma (II), ci din forma (I), cu transferul centrului de reacţie

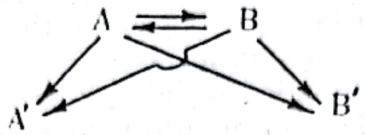


Se pot cita şi alte exemple de acest fel : dubla reactivitate a aldoximelor şi cetoximelor, a isatinei, a α- şi γ-piridonelor, a α-hidroxichinolinei, a amidelor acizilor carboxilici etc.

Probabil că în aceste cazuri dubla reactivitate nu este o consecinţă a tautomeriei, cu toate că substanţele sînt tautomere. Echilibrul tautomer este puternic deplasat spre una din forme care formează ambele serii de derivaţi.

În cazul cînd echilibrul tautomer nu este prea mult deplasat spre una din forme (compuşi β-dicarbonilici, nitroderivaţi alifatici, nitrozofenoli etc.) poate reacţiona fiecare din forme. Deoarece însă reacţia poate avea loc atît cu, cît şi fără transferul centrului de reacţie în cazul general şi aici derivaţii

B′ se pot forma atît din B, cît şi din A′, derivaţii A′ se pot forma şi ei atît din A, cît şi din B, conform schemei



Pentru a stabili din ce formă s-a obţinut derivatul tautomer al substanţei este nevoie de cercetări speciale în fiecare caz concret în parte.

FACTORII CARE DETERMINĂ MERSUL REACŢIILOR CU SAU FĂRĂ TRANSFERUL CENTRULUI DE REACŢIE

Factorii care determină mersul reacţiilor cu sau fără transferul centrului de reacţie sînt deocamdată foarte puţin studiaţi. În acest domeniu există numai observaţii disparate şi generalizări pentru cazuri particulare. Pentru cazul dublei reactivităţi a enolaţilor, în molecula cărora există sistemul

$$Me-O-C=C$$

ei pot fi formulaţi în modul următor: [44]

1. Dacă legătura oxigen-metal este puternic ionizată, iar reactantul ce acţionează asupra enolatului este un cation sau o moleculă puternic electrofilă*) se produce o reacţie rapidă la oxigen.

De exemplu, enolatul de tetrametilamoniu al esterului acetilacetic se acilează cu clorură de benzoil (în amestec de eter şi alcool) numai la oxigen

$$CH_3-C(O^-\,\overset{+}{N}(CH_3)_4)=CH-COOC_2H_5 + Cl-C(=O)-C_6H_5 \rightarrow CH_3-C(-O-C(=O)-C_6H_5)=CH-COOC_2H_5 + HCl$$

în timp ce enolatul sodat al esterului acetilacetic (legătura oxigen-sodiu este mai puţin ionizată) se benzoilează în diferiţi dizolvanţi numai la carbon.

Un reactant electrofil mai puternic, clorocarbonatul de etil, reacţionează la oxigen şi cu esterul acetilacetic sodat:

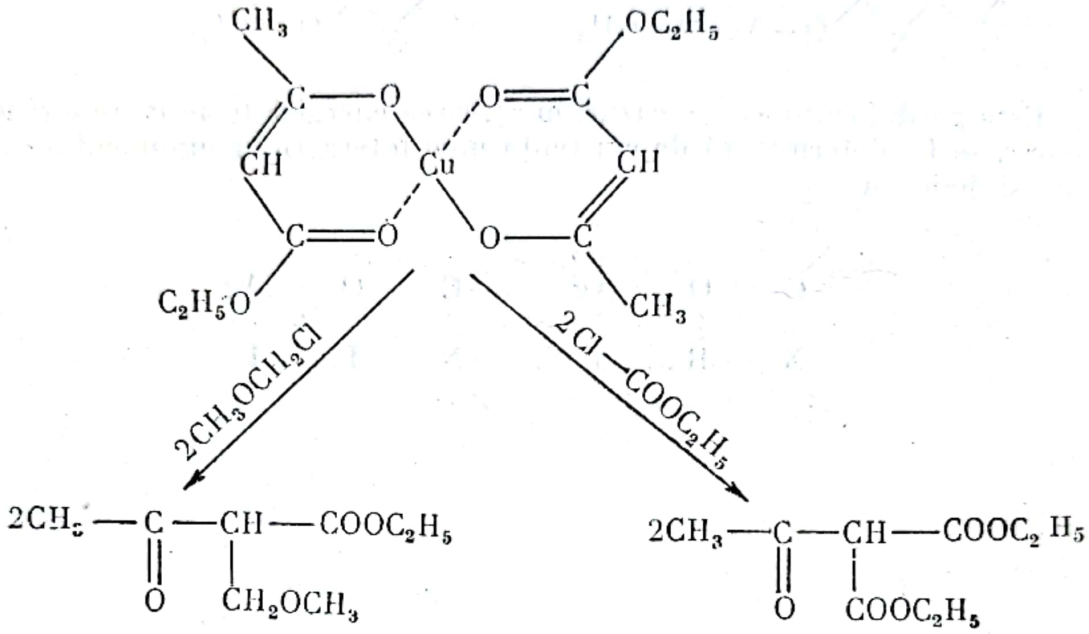
$$CH_3-C(-O-Na)=CH-COOC_2H_5 + Cl-COOC_2H_5 \rightarrow CH_3-C(-O-COOC_2H_5)=CH-COOC_2H_5 + HCl$$

*) Proprietăţile electrofile ale agenţilor de alchilare cresc aproximativ în următoarea ordine:

$RI < R_2SO_4 < CH_2=CH-CH_2Cl < C_6H_5-CH_2Br < CH_3OCH_2Cl < (C_6H_5)_2CCl_2 < (C_6H_5)_3CCl < (O_2NC_6H_4)_3Br$ iar pentru agenţii de acilare, ele cresc în ordinea $R-COCl < Cl-COOC_2H_5$

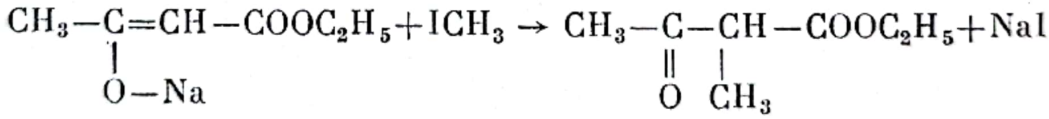
2. Dacă reactantul este puternic electrofil, dar legătura oxigen-metal din enolat nu este ionizată, sau este slab ionizată, reacția la oxigen se produce încet. Predomină reacția la carbon, cu transferul centrului de reacție.

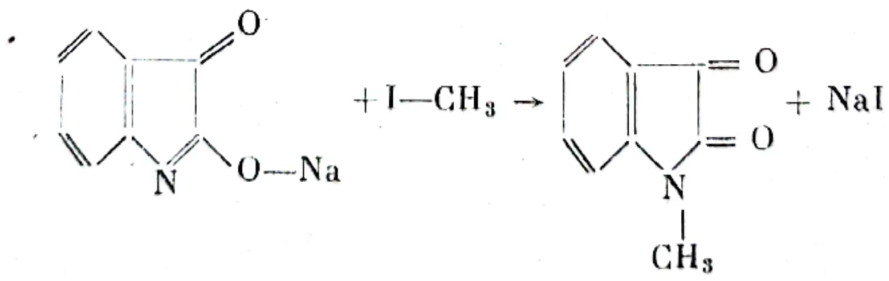
Un exemplu de reacție de aceste fel este reacția sării de cupru a esterului acetilacetic cu eter clormetilic sau cu clorocarbonat



3. Predominarea reacției la carbon se observă și în cazul cînd reactantul este slab electrofil, dar legătura oxigen-metal este puternic ionizată.

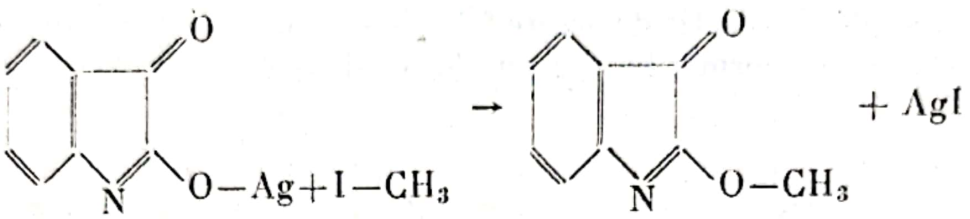
De exemplu, halogenurile de alchil reacționează cu sărurile de sodiu ale ceto-enolilor, la carbon și cu sărurile de sodiu ale lactim-lactamelor, la azot



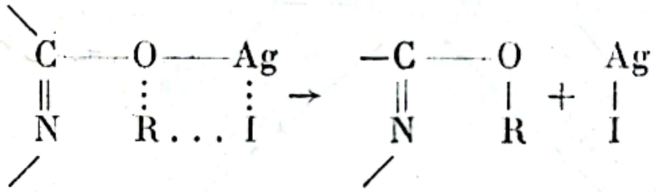


4. În cazul unui reactant electrofil slab și al unei legături oxigen-metal neionizată, reacția se produce în special la oxigen și este lentă.

În acest mod reacţionează halogenurile de alchil cu sărurile de argint ale ceto-enolilor şi lactim-lactamelor de exemplu



Este posibil ca în aceste cazuri micşorarea energiei de activare a reacţiei la oxigen să fie determinată de existenţa unei interacţiuni suplimentare între metal şi halogen



ANEXĂ

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 1

Căldurile de formare ale compușilor organici în stare gazoasă din atomi la T=298,16°K (25°C) *

Nr.	Substanța	Căldura de formare, kcal
	Hidrocarburi saturate	
1.	Metan	— 352,61 ± 0,075
2.	Etan	— 585,49 ± 0,116
3.	Propan	— 820,62 ± 0,142
4.	*n*-Butan	—1056,15 ± 0,179
5.	2-Metilpropan	—1057,79 ± 0,161
6.	*n*-Pentan	—1291,88 ± 0,16
7.	2-Metilbutan	—1293,80 ± 0,20
8.	2,2-Dimetilpropan	—1296,55 ± 0,25
9.	*n*-Hexan	—1527,38 ± 0,19
10.	2-Metilpentan	—1529,08 ± 0,25
11.	3-Metilpentan	—1528,44 ± 0,23
12.	2,2-Dimetilbutan	—1531,77 ± 0,23
13.	2,3-Dimetilbutan	—1529,91 ± 0,24
14.	*n*-Heptan	—1762,85 ± 0,19
15.	*n*-Octan	—1998,32 ± 0,20
16.	*n*-Nonan	—2233,78 ± 0,22
17.	*n*-Decan	—2469,25 ± 0,26
18.	*n*-Dodecan	—2940,18 ± 0,34
19	*n*-Hexadecan	—3882,05 ± 0,53
20.	*n*-Eicosan	—4823,91 ± 0,74
	Hidrocarburi etilenice	
1.	Propenă	— 686,74 ± 0,122
2.	Butenă	— 922,31 ± 0,19
3.	*cis*-Butenă-2	— 923,99 ± 0,30
4.	*trans*-Butenă-2	— 924,74 ± 0,24
5.	2-Metilpropenă	— 926,45 ± 0,26
6.	*cis*-Pentenă-2	—1159,23 ± 0,26
7.	*trans*-Pentenă-2	—1160,29 ± 0,26
8.	2-Metil-1-butenă	—1161,38 ± 0,23
9.	2-Metil-2-butenă	—1162,87 ± 0,22
10.	3-Metil-1-butenă	—1159,62 ± 0,22
11.	*cis*-Hexenă-2	—1394,80 ± 0,53
12.	*trans*-Hexenă-2	—1395,80 ± 0,53
13.	*cis*-Hexenă-3	—1394,80 ± 0,53
14.	*trans*-Hexenă-3	—1395,80 ± 0,53
15.	1-Pentenă	—1157,70 ± 0,43
16.	1-Hexenă	—1393,20 ± 0,44
17.	1-Octenă	—1864,14 ± 0,45
18.	1-Nonenă	—2099,60 ± 0,46
19.	1-Decenă	—2335,07 ± 0,48
	Diene	
	1,3-Butadienă	—782,5

*) Datele sînt luate din cartea lui V. M. Tatevski, *Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах*, Edit. M.G.U., *1953*.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 1 (continuare)

Nr.	Substanța	Căldura de formare, kcal
	Hidrocarburi acetilenice	
1.	Etină	— 388
2.	Propină	— 543,12 ± 0,21
3.	1-Butină	— 778,50 ± 0,21
4.	2-Butină	— 783,30 ± 0,24
5.	1-Pentină	—1014,02 ± 0,50
6.	2-Pentină	—1017,72 ± 0,50
7.	1-Hexină	—1249,51
8.	1-Heptină	—1484,98
9.	1-Octină	—1720,44
10.	2-Nonină	—1955,91
11.	1-Decină	—2191,37
	Hidrocarburi aliciclice	
1.	Ciclopentan	—1171,16
2.	Metilciclopentan	—1409,04
3.	Etilciclopentan	—1644,15
4.	*n*-Propilciclopentan	—1879,71
5.	*n*-Butilciclopentan	—2115,08
6.	1,1-Dimetilciclopentan	—1646,83
7.	*cis*-1,2-Dimetilciclopentan	—1644,74
8.	*trans*-1,2-Dimetilciclopentan	—1646,45
9.	*cis*-1,3-Dimetilciclopentan	—1645,71
10.	*Trans*-1,3-Dimetilciclopentan	—1646,25
11.	Ciclohexan	—1412,67 ± 0,19
12.	Metilciclohexan	—1650,77 ± 0,25'
13.	Etilciclohexan	—1885,37 ± 0,37
14.	*n*-Propilciclohexan	—2121,06 ± 0,30
15.	*n*-Butilciclohexan	—2356,35 ± 0,33
16.	1,1-Dimetilciclohexan	—1887,58 ± 0,46
17.	*cis*-1,2-Dimetilciclohexan	—1885,47 ± 0,45
18.	*trans*-1,2-Dimetilciclohexan	—1887,34 ± 0,46
19.	*cis*-1,3-Dimetilciclohexan	—1888,48 ± 0,43
20.	*trans*-1,3-Dimetilciclohexan	—1886,52 ± 0,43
21.	*cis*-1,4-Dimetilciclohexan	—1886,54 ± 0,43
22.	*trans*-1,4-Dimetilciclohexan	—1888,44 ± 0,43
	Hidrocarburi aromatice	
1.	Benzen	—1050,89 ± 0,12
2.	Toluen	—1289,30 ± 0,15
3.	Etilbenzen	—1524,67 ± 0,20
4.	*o*-Xilen	—1527,25 ± 0,26
5.	*m*-Xilen	—1527,67 ± 0,18
6.	*p*-Xilen	—1527,50 ± 0,24
7.	*n*-Propilbenzen	—1760,46 ± 0,20
8.	Izopropilbenzen	—1761,39 ± 0,26
9.	*n*-Butilbenzen	—1996,17 ± 031
10.	*n*-Amilbenzen	—2231,64 ± 0,37
11.	*n*-Hexilbenzen	—2467,10 ± 0,39
12.	*n*-Heptilbenzen	—2702,57 ± 0,42
13.	*n*-Octilbenzen	—2938,03 ± 0,46
14.	*n*-Nonilbenzen	—3173,50 ± 0,50

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 1 (continuare)

Nr.	Substanța	Căldura de formare, kcal
15.	*n*-Decilbenzen	−3408,97 ± 0,51
16.	Naftalină	−1644,57
17.	Antracen	−2239,03
18.	Fenantren	−2250,19
19.	Crisen	−2839,92
20.	Piren	−2490,10
21.	Pirelen	−3076,75

Tabela 2

Tipuri de legături carbon-carbon și carbon-hidrogen (în funcție de starea de valență a atomilor care formează legătura*)

Legături simple	Tipuri de legături C—C

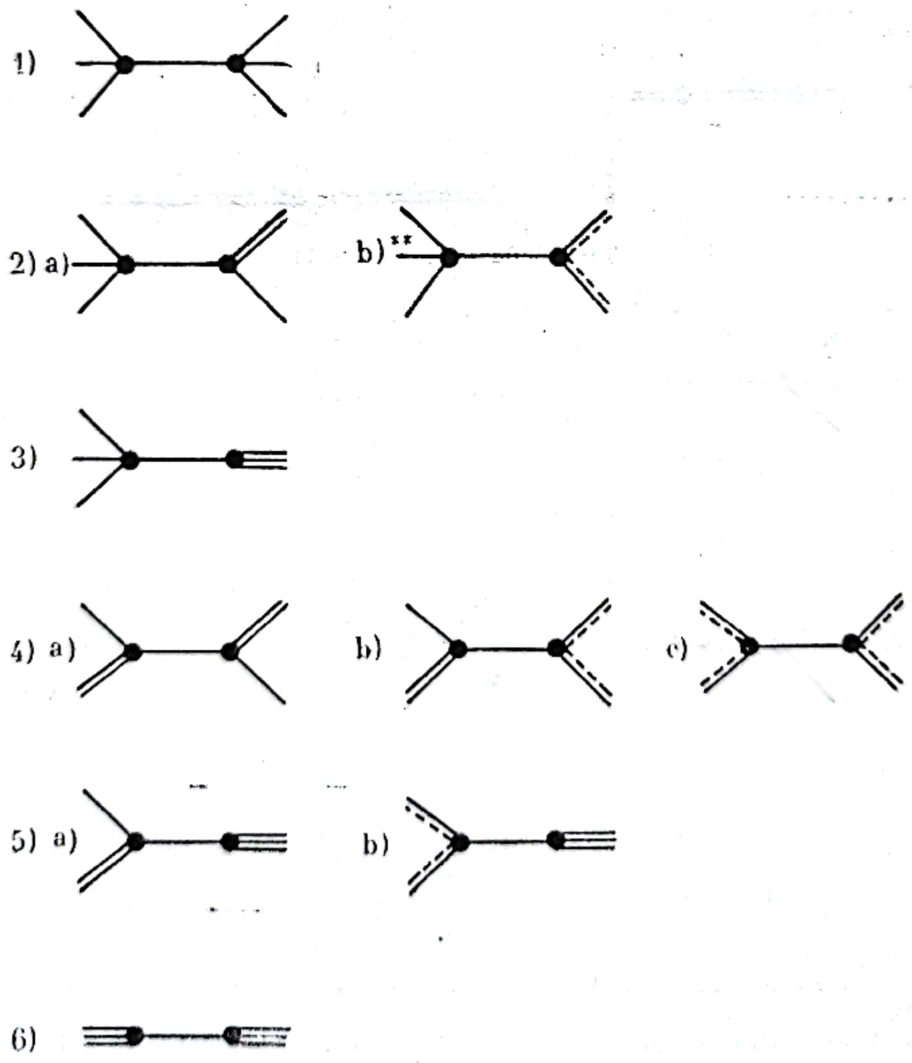
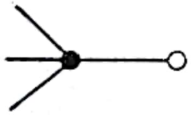
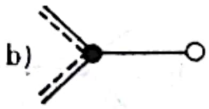


Tabela 2 (continuare)

Legături duble	Legătură triplă
7)	10)
8)	
9)	

Tipuri de legături C—H

1) 

2) a) b) 

3)

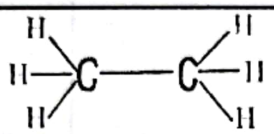
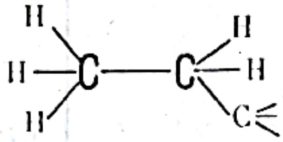
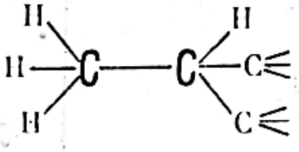
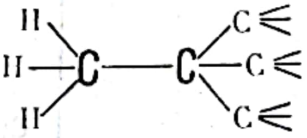
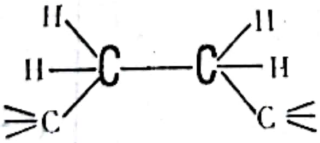
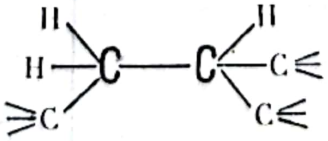
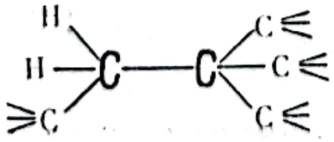
*) В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд МГУ, 1953.

**) Al doilea atom de carbon al legăturii de tipul 2b (şi atomii de carbon ai legăturilor de tipul 4b ,4c şi 5b) sînt în a doua stare de valenţă şi aparţin inelului aromatic.

Scanned with OKEN Scanner

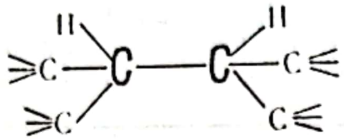
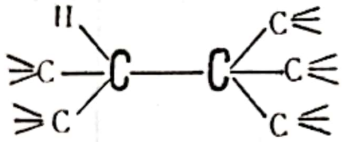
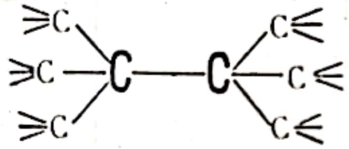
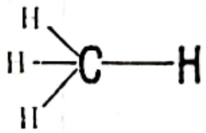
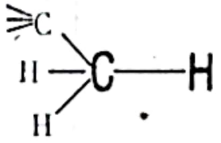
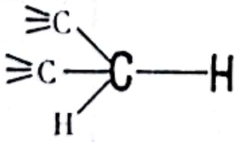
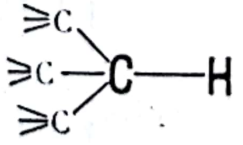
Tabela 3

Subtipuri de legături (în funcție de caracterul atomului legat de unul din cei doi atomi care formează legătura chimică cercetată)*

Nr.	Elementele structurale ale hidrocarburilor saturate, care determină raportarea legăturii C—C și C—H la un anumit subtip	Notație pentru subtipul de legătură
1		C_1—C_1
2		C_1—C_2
3		C_1—C_3
4		C_1—C_4
5		C_2—C_2
6		C_2—C_3
7		C_2—C_4

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 3 (continuare)

Nr.	Elementele structurale ale hidrocarburilor saturate, care determină raportarea legăturii C—C și C—H la un anumit subtip	Notație pentru subtipul de legătură
8		$C_3—C_3$
9		$C_3—C_4$
10		$C_4—C_4$
11		$C_0—H$
12		$C_1—H$
13		$C_2—H$
14		$C_3—H$

*) В.М. Татевский, *Химическое строение углеводородов и закономерности в их физуко-химических свойствах*, Изд. М.Г.У. 1953.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 4

Valorile energiilor legăturilor simple și multiple (în kcal/mol)*)
(căldura de sublimare a diamantului se consideră egală cu 124,3 kcal/mol)

Legătura	Energia de legătură	Legătura	Energia de legătură
H—H	103,4	Si—Br	69,3
C—C	58,6	F—F	63,5
Si—Si	42,5	Cl—Cl	57,8
Ge—Ge	42,5	Br—Br	46,1
N—N	20,0	I—I	36,2
P—P	18,9	C—H	87,3
As—As	15,1	Si—H	75,1
O—O	34,9	N—H	83,7
S—S	63,8	P—H	63,0
Se—Se	57,6	As—H	47,3
O—H	110,2	Si—I	51,1
Si—H	87,5	Ge—Cl	104,1
Se—H	73,0	N—F	68,8
H—F	147,5	N—Cl	38,4
H—Cl	102,7	P—Cl	62,8
H—Br	87,3	P—Br	49,2
H—I	71,4	P—I	35,2
C—Si	57,6	As—Cl	60,3
C—N	48,6	As—Br	48,0
C—O	70,0	As—I	33,1
C—S	54,5	O—F	58,6
C—F	107,0	O—Cl	49,3
C—Cl	66,5	S—Cl	66,1
C—Br	54,0	S—Br	57,2
C—I	45,5	Se—Cl	66,3
Si—O	89,3	Cl—F	86,4
Si—S	60,9	Br—Cl	52,7
Si—F	143,0	I—Cl	51,0
Si—Cl	85,8	I—Br	42,9
C=C	100	C=N	94
C≡C	123	C≡N (în HCN)	144
C=O (în CH_2O)	142	C≡N (în alte cianuri)	150
C=O (în alte aldehide)	149	C=S	103
C=O (în cetone)	152	N≡N (stare fundamentală)	170

La alcătuirea acestui tabel s-au luat drept conținuturi calorice ale atomilor gazoși în stare fundamentală (la care se raportează energiile de legătură) în comparație cu starea standard (la care se raportează căldurile de formare, datele din tabela 5).

*) L. Pauling, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, 61.

Tabela 5

Căldurile de formare ale elementelor în stare standard din gaze monoatomice (în kcal/mol)*)

H	51,7	C	124,3	N	85,1	O	59,1	F	31,8
Li	39,0	Si	85,0	P	31,6	S	66,3	Cl	28,9
Na	25,9	Ge	85,0	As	30,3	Se	61,0	Br	26,9
K	19,8	Sn	78,0					J	25,6
Rb	18,9								
Cs	18,8								

*) L. Pauling, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, 61.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 6

Refracţii atomice, calculate de Eisenlohr*)

Elementul	Refracţia atomică			
	Pentru linia D a sodiului	Pentru liniile hidrogenului		
		Hα	Hβ	Hγ
Carbon	2,418	2,413	2,438	2,466
Hidrogen	1,100	1,092	1,115	1,122
Oxigen în carbonil	2,211	2,189	2,247	2,267
Oxigen în eter	1,643	1,639	1,649	1,662
Oxigen în hidroxil	1,525	1,522	1,531	1,541
Clor	5,967	5,933	6,043	6,101
Brom	8,865	8,803	8,999	9,152
Iod	13,900	13,757	14,224	14,521
C=C	1,733	1,686	1,824	1,893
C≡C	2,398(2,336)	2,328	2,506	2,538
Azot (primar alifatic)	2,322	2,309	2,368	2,397
Azot (secundar alifatic)	2,499	2,475	2,561	2,603
Azot (terţiar alifatic)	2,840	2,807	2,940	3,00
Azot (nitrili)	3,118	—	—	—
Azot (imide)	3,776	—	—	—
Fluor	0,997	—	—	—
Sulf în RSH	7,69	—	—	—

*) F. Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen. Enke, Stuttgart, 1912.

Tabela 7

Valorile momentelor electrice ale diferitelor legături, valorile distanţelor interatomice şi ale diferenţelor între electronegativităţile atomilor, care formează legăturile respective*)

Legătura	Moment electric D	Distanţa interatomică Å	Diferenţa între electro-negativităţi
C—H	0,4	1,07	0,4
C—O	0,8	1,43	1,0
C—N	0,45	1,47	0,5
C—F	1,4	1,41	1,5
C—Cl	1,5	1,76	0,5
C—Br	1,4	1,91	0,3
C—I	1,2	2,10	0,0
N—H	1,31	1,00	0,9
O—H	1,51	0,96	1,4
S—H	0,68	0,34	0,4
H—Cl	1,03	1,27	0,9
H—Br	0,78	1,41	0,7
H—I	0,38	1,61	0,4
As—H	0,10	1,51	0,1
P—H	0,36	1,40	0,0
Cl—O	0,73	1,65	0,5
I—Br	0,4	2,47	0,3

*) Distanţele internucleare date în acest tabel reprezintă suma razelor covalente respective după Pauling (L. Pauling, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, 166).

Diferenţa între electonegativităţi este de asemenea calculată din datele lui Pauling (L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 54, 3570 (1932).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 7 (continuare)

Legătura	Moment electric D	Distanța interatomică A	Diferența între electro-negativități
P—Cl	0,81	2,09	0,9
P—Br	0,36	2,24	0,7
P—I	0,0	2,43	0,4
As—F	2,03	1,85	2,0
As—Cl	1,64	2,20	1,0
As—Br	1,27	2,35	0,8
As—I	0,78	2,54	0,5
Sb—Cl	2,6	2,40	1,2
Sb—Br	1,9	2,55	1,0
Sb—I	0,8	2,74	0,7

Tabela 8

Momentele electrice ale unor compuși din seria alifatică*)

Compusul	Momentul electric D	
	Soluție	Gaz
CH_4	—	0
$CH_3—CH_3$	—	0
$CH_3—OH$	1,66	1,69
$CH_3—OCH_3$		1,29
$CH—F$	—	1,81
$CH_3—Cl$	1,86	1,83
$CH_3—Br$	1,82	1,79
$CH_3—I$	1,60	1,64
$CH_3—CHO$	—	2,70
$CH_3—CO—CH_3$	2,76	2,85
$CH_3COOC_2H_5$	1,85	1,76
$CH_3—CN$	3,44	3,94
$CH_3—NH_2$	—	1,32
$CH_3—N(CH_3)_2$	—	0,65
$CH_3—NO_2$	3,02	3,54
$C_2H_5—OH$	1,66	1,69
n-$C_3H_7—OH$	1,71	1,64
n-$C_4H_9—OH$	1,66	1,63
n-$C_3H_7—Cl$	1,94	2,04
n-$C_4H_9—Cl$	1,93	2,04
izo-C_3H_7Cl	2,04	2,15
terț-C_4H_9Cl	—	2,13
$C_2H_5—Br$	1,88	2,01
n-$C_3H_7—Br$	1,93	2,15
n-C_4H_9Br	1,93	2,15
izo-C_3H_7Br	2,04	2,19
terț-C_4H_9Br	2,21	—
$C_2H_5—I$	1,78	1,87

*) În majoritatea cazurilor se dau două valori: 1) pentru substanța în stare gazoasă și 2) pentru substanța în soluție (de obicei în benzen).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 8 (continuare)

Compusul	Momentul electric D	
	Soluție	Gaz
n-C_3H_7I	1,84	1,97
n-C_4H_9I	1,88	2,08
izo-C_3H_7I	1,84	—
terț-C_4H_9I	2,13	—
C_2H_5CHO	2,54	2,73
n-C_3H_7CHO	2,57	2,72
n-C_4H_9CHO	2,57	—
izo-C_3H_7CHO	2,56	—
izo-C_3H_7-OH	1,70	1,68
terț-C_4H_9OH	1,66	—
C_2H_5Cl	—	2,00
C_2H_5CN	3,57	4,03
n-C_3H_7CN	3,57	4,05
n-C_4H_9CN	3,57	4,09
izo-C_3H_7CN	3,61	—
terț-C_4H_9CN	3,65	—
$C_2H_5-NH_2$	1,38	—
n-$C_4H_9NH_2$	1,40	—
terț-$C_4H_9NH_2$	1,29	—
$C_2H_5-NO_2$	3,19	3,70
n-$C_3H_7-NO_2$	—	3,72
n-$C_4H_9-NO_2$	3,29	—
izo-C_3H_7-NO	—	3,37
terț-$C_4H_9-NO_2$	—	3,71
$CH_3-CH=CH_2$	—	0,35
$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	—	0,30
C_2H_5SH	—	1,56
CH_2-CH_2 (O)	—	1,88
CH_2OH-CH_2OH	—	2,28
$CH_2NH_2-CH_2NH_2$	—	1,94
CH_2OH-CH_2Cl	—	1,88
$CH_2=CH-Br$	—	1,41
$CH_2=CH-I$	—	1,26
$CH_2=CCl-CH=CH_2$	—	1,42
$HC\equiv CH$	—	0
$CH-C\equiv CH$	—	0,75
$C_2H_5-C\equiv CH$	—	0,80
$C_3H_7-C\equiv CH$	—	0,85
$C_4H_9-C\equiv CH$	—	0,87
$C_5H_{11}-C\equiv CH$	—	0,86
$CH_2=CHCl$	—	1,44
$CH\equiv C-Cl$	—	0,44
$CH\equiv C-Br$	—	0
$C_4H_9-C\equiv CCl$	1,23	—
$C_4H_9-C\equiv CBr$	1,06	—
$C_4H_9-C\equiv CI$	0,75	—
$C_5H_{11}-C\equiv CCl$	1,27	—
$C_5H_{11}-C\equiv CBr$	1,05	—
$C_5H_{11}-C\equiv CI$	0,80	—
$(CH_3)_2C=CH_2$	—	0,49
trans $CH_3CH=CH-CH=CH_2$	—	0,68
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	—	0,38

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 8 (continuare)

Compusul	Momentul electric D	
	Soluție	Gaz
$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$	—	0,52
$CH_2=CH-CHO$	2,88	3,01
$CH_2=CH-CN$	—	3,88
$CH_3CH=CH-CN$	—	4,50
$CH_3CH=CH-CHO$	3,67	—
trans-$CH_3CH=CH-COOH$	4,50	—
$CH_2=C=O$	1,43	1,45
$(CH_3)_3NO$	5,02	
$(CH_3)_3N\cdot BF$	5,76	—
$(CH_3)_3N\cdot BCl_3$	6,23	—
$C_2H_5NH_2\cdot AlCl_3$	6,94	—
$(C_2H_5)_2O\cdot BF_3$	5,29	—
$(C_2H_5)_2\cdot BCl_3$	5,98	—
$(C_2H_5)_2O\cdot AlCl_3$	6,68	—
$(CH_3)_3P\cdot BCl_3$	7,03	—
$(C_2H_5)_2S\cdot BCl_3$	6,00	—
CH_2Cl_2	—	1,55
CH_2Br_2	—	1,43
CH_2I_2	—	1,08
CHF_3	—	1,59
$CHCl_3$	—	1,02
$CHBr_3$	—	0,99
CHI_3	—	2,07
CH_3CHCl_2	—	2,25
$CH_3CCl_2CH_3$	—	1,78
CH_3CCl_3	—	2,27
CH_3CF_3	—	—
C_2H_5NC	3,47	—
izo-$(C_4H_9)_2SO$	3,90	—
$(CH_3)_2SO$	—	4,44
CO_2	—	0
CO	—	0,1
CS_2	—	0
CCl_4	—	0

Tabela. 9

Momentele electrice ale unor compuși aromatici și heterociclici

Compusul	Momentul electric D	
	Soluție	Gaz
C_6H_6	0	0
$C_6H_5CH_3$	0,41	0,37
$C_6H_5-CH_2CH_3$	—	0,6
C_6H_5F	1,45	1,57
C_6H_5Cl	1,56	1,73
C_6H_5Br	1,53	1,71
C_6H_5I	1,30	—
C_6H_5OH	1,61	1,40
$C_6H_5OCH_3$	1,16	1,35
C_6H_5CHO	2,75	—
$C_6H_5COCH_3$	2,93	3,00

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 9 (continuare)

Compusul	Momentul electric D	
	Soluția	Gaz
$C_6H_5COOC_2H_5$	1,92	1,95
C_6H_5CN	3,90	4,37
C_6H_5NC	3,5	—
$C_6H_5NO_2$	3,97	4,24
$C_6N_5NH_2$	1,52	1,48
o-$C_6H_4(CH_3)_2$	0,55	—
m-$C_6H_4(CH_3)_2$	0,4	—
p-$C_6H_4(CH_3)_2$	0	—
p-$C_6H_4(CH_2Cl)_2$	2,2	—
p-$C_6H_4(COOCH_3)_2$	2,2	—
p-$C_6H_4(CHO)_2$	2,35	—
p-$C_6H_4(NH_2)_2$	1,5	—
p-$C_6H_4[N(CH_3)_2]_2$	1,29	—
o-$C_6H_4(OH)_2$	2,16	—
p-$C_6H_4(NO_2)[N(CH_3)_2]$	6,87	—
p-$C_6H_4(NO_2)(OC_2H_5)$	4,76	—
p-$C_6H_4(NO_2)(NH_2)$	6,10	—
p-$C_6H_4(NO_2)(OH)$	5,04	—
p-$C_6H_4(NO_2)Br$	2,65	—
p-$O_2NC_6H_4-N=\overset{+}{N}=\overline{N}$	2,96	—
$C_6H_5N(CH_3)_2$	1,58	1,61
$C_6H_5-N=\overset{+}{N}=N-$	1,55	—
$C_6H_5CH_2Cl$	1,82	—
$C_6H_5CCl_3$	—	2,07
o-$C_6H_4(NO_2)_2$	6,0	—
m-$C_6H_4(NO_2)_2$	3,79	—
p-$C_6H_4(NO_2)_2$	0	—
$C_6H(CH_3)_4OH$*)	1,68	—
$C_6H(CH_3)_4Br$*)	1,55	—
$C_6H(CH_3)_4NO_2$*)	3,39	—
$CH(CH_3)_4NH_2$*)	1,39	—
$O_2NC_6(CH_3)_4N(CH_3)_2$*)	4,11	—
$O_2NC_6(CH_3)_4OC_2H_5$*)	3,69	—
$O_2NC_6(CH_3)_4NH_4$*)	4,98	—
$O_2NC_6(CH_3)_4OH$*)	4,08	—
$O_2NC_6(CH_3)_4Br$*)	2,36	—
$C_6H_2(CH_3)_3NO_2$**)	3,64	—
$C_6H_2(CH_3)_3N(CH_3)_2$**)	1,03	—
$C_6H_2(CH_3)_3NH_2$**)	1,40	—
$C_6H_2(CH_3)_3I$**)	1,36	—
$C_6H_2(CH_3)_3Cl$**)	1,55	—
$C_6H_2(CH_3)_3Br$**)	1,52	—
$C_6H_2(CH_3)_3I$ **)	1,42	—
Compuși heterociclici		
Piridina	2,25	—
Chinolina	2,19	—
Dimetil-γ-pirona	4,05	—

*) Derivații durenului.

**) Derivații mezitilenei.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 10

Frecvențele caracteristice*) ale vibrațiilor grupelor atomice)**

Grupa	Frecvența în cm^{-1}	Lungimea de undă	Grupa	Frecvența în cm^{-1}	Lungimea de undă
1	2	3	1	2	3
Legături simple			**Legături duble**		
C—C	1000	10	C=C (etilenică)	1640	6,10
C—N	1100	9	C=C (conjugată)	1590	6,30
C—O	1150	8,5	C=C (aromatică)	1595	6,27
C—F	1200	8,3	C=N	1640	6,10
C—S	650	15,4	C=N (izo)	2150	4,65
C—Cl	750	13,3	C=O (în anhidride)	1775 1825	5,63 5,48
C—H (acetilenică)	3350	3,0	C=O (în estere)	1745	5,73
C—H (etilenică)	3020	3,30	C=O (în acizi)	1710	5,85
C—H (aromatică)	3080	3,25	C=O (în cetone)	1695	5,90
C—H (alifatică)	2890	3,46	C=S	1530	6,54
N—H (amidică și aminică)	3400	2,9	Legături triple		
N—H (iminică)	3375	2,95	C≡C	2220	4,50
O—H	3600	2,78	C≡N	2250	4,45
Si—H	2260	4,42			
P—H	2350	4,26	Alte grupe		
S—H	2585	3,87	CH_3—(metil)	1385	7,22
Se—H	2230	4,48	C—O—C (eter)	565	17,70
H—F	3959	2,59	$C=CH_2$	985 1410	10,15 7,09
H—Cl	2886	3,46	CF_3 (trifluormetil)	1380	7,25
H—Br	2559	3,91			
H—I	2231	4,48	NO_2 (grupa nitro)	1565	6,3

*) Frecvențele (în cm^{-1}) și lungimile de undă (în μ) sînt indicate aproximativ, deoarece frecvențele vibrațiilor acelorași grupe se schimbă la trecerea de la o moleculă la alta.

Dacă valoarea frecvenței se termină cu oo, aceasta înseamnă că frecvența acestei grupe poate varia în limitele ± 100 cm^{-1} în raport cu valoarea dată. Dacă frecvența se termină cu o, abaterea poate fi ±50 cm^{-1}, iar dacă ultima cifră este 5, abaterea posibilă este ±10—20 cm^{-1}. Frecvențele OH și N—H se pot micșora în comparație cu valorile indicate, cu 200 cm^{-1}, iar liniile corespunzătoare acestora se lățesc mult (pînă la 200 cm^{-1} și mai mult) datorită existenței legăturilor de hidrogen în apă lichidă și amoniacul lichid.

**) Foil A. Miller. Application of Infrared and Ultraviolet Spectra to Organic Chemistry în cartea Organic Chemistry (Editat de Henry Gilman) vol. III, cap. 2, New York. 1953.

Tabela 11

Valorile razelor covalente*) și ale razelor Van der Waals) pentru diferite elemente**

Element	Rază covalentă, Å	Rază Van der Waals Å	Element	Rază covalentă Å	Raza Van der Waals Å
H	0,30	1,17	P≡	0,93	
B—	0,88		S—	0,04	1,85

*) L. Pauling, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, 166.

**) N. V. Sidgvick, Ann. Rep. Chem. Soc., 29, 64, (1933); S. B. Hendricks, Chem. Rev., 7, 427 (1933); L. Pauling, ibid., p. 189.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 11 (continuare)

Element	Raza covalentă, A	Raza Van der Waals Å	Element	Razǎ covalentă Å	Raza Van der Waals Å
B=	0,76		S=	0,94	
B≡	0,68		Cl	0,99	1,80
C−	0,771		Ge−	1,22	
C=	0,665	1,8	Ge=	1,12	
C≡	0,602		As−	1,21	2,0
N−	0,70	1,57	As=	1,11	
N=	0,60		Se−	1,17	2,00
N≡	0,547		Se=	1,07	
O−	0,66	1,38	Br	1,14	1,95
O=	0,55		Sn−	1,40	
F	0,64	1,35	Sn=	1,30	
Si−	1,17		Sb−	1,41	
Si=	1,07		Sb=	1,31	
Si≡	1,00		Te−	1,37	
P−	1,00	1,19	Te=	1,27	
P=	1,00		I	1,33	2,10

Tabela 12

Lungimile legăturilor simple (distanţe interatomice) determinate experimental

Legătura	Lungimea legăturii Å	Compusul	Legătura	Lungimea legăturii Å	Compusul
C−C	1,54*)	Compuşi alifatici saturaţi			
			C−Cl	1,77*)	$CHCl_3$
			C−Cl	1,76	CCl_3CHO
C−C	1,57	CH_3CH_3	C−Cl	1,69*)	$CH_2=CHCl$
C−C	1,47*)	$CH_2=CH-CH=CH_2$	C−Cl	1,69*)	C_6H_5Cl
C−C	1,462 ± 0,005*)	$CH_3-C\equiv CH$ şi $CH_3-C\equiv C-CH_3$	C−Cl	1,82*)	$CH\equiv C-CH_2-Cl$
			C−Br	1,91	derivaţi halogenaţi saturaţi
C−H	1,09	CH_4			
C−H	1,06	$HC\equiv CH$	C−Br	1,95*)	$CH\equiv C-CH_2-Br$
C−O	1,44	CH_3O-CH_3	C−Br	1,80*)	$CH\equiv C-Br$
C−O	1,46	dioxan	C−Br	1,79	$N\equiv C-Br$
C−O	1,27	$H-COONa$,	C−I	2,12	derivaţi halogenaţi saturaţi
	1,31	$CaCO_3$			
C−S	1,82	CH_3-S-CH_3	N−N	1,48	H_2N-NH_2
C−S	1,74	tiofen	N−H	1,01	NH_3
C−N	1,47	$N(CH_3)_3$	N−O	1,37	H_2NOCH_3
C−N	1,46*)	CH_3-NO_2	N−O	1,41	$HONO_2$
C−N	1,42	pirol	O−O	1,48	H_2O_2
C−N	1,37	$CO(NH_2)_2$	O−O	1,26	O_3
C−N	1,15	CH_3-CN	O−H	0,97	H_2O
C−F	1,42*)	CH_3F	S−H	1,35	H_2S
C−F	1,32	CH_2F_2	F−H	0,92	HF
C−F	1,33	CHF_3	Cl−H	1,27	HCl
C−F	1,38*)	C_6H_5F	Br−H	1,42	HBr
C−Cl	1,77*)	CH_3Cl	I−H	1,60	HI
C−Cl	1,77*)	CH_2Cl_2			

*) Cu steluţă sînt notate valorile lungimii legăturilor obţinute pe cale electronografică.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 13

Lungimile legăturilor multiple (distanțe interatomice) determinate experimental

Legătura	Lungimea legăturii Å	Compusul
C=C	1,34	$CH_2=HC_2$
C=C	1,33*)	$C_6H_5CH=CHC_6H_5$
		$CH_2=CH-CH=CH_2$
C=C	1,32	benzochinonă
C≡C	1,20*)	$CH\equiv CH$, $CH\equiv C-C\equiv CH$
		$CH\equiv CHHal$, $Br-C\equiv CBr$
C=O	1,21*)	CH_2O
C=O	1,20*)	CH_3CHO
C=O	1,13	CO
C=O	1,163	CO_2
C=O 1,5 dublă	1,31	$Ca^{2+}CO_3^{=}$
C=S	1,45*)	CS_2
C=S	1,56	COS
C–N	1,44 (1,2)	
C–N	1,18 (2,3)	$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{N}=\overset{3}{C}$
C=N	1,34*)	$CH_2=\overset{+}{N}=\bar{N}$
C=N	1,36	piridină
C≡N	1,16*)	$(CN)_2$
C≡N	1,15	CH_3-CN
N=O	1,11–1,14	Cl–N=O
		Br–N=O
N^+-O^-	1,36*)	$(CH_3)_3N^+-O^-$
(izo–N=O)		
idem	1,21	$Na^+\left[O=N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right]^-$
» »	1,22	$CH_3-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$

*) Cu steluță sînt notate valorile lungimii legăturilor obținute pe cale electronografică.

Tabela 14

Valorile atomice și structurale ale parachorului*)

Carbon	4,8	Dubla legătură	23,2
Hidrogen	17,1	Tripla legatură	46,6
Azot	12,5	Ciclu de trei atomi	16,7
Fosfor	37,7	Ciclu de patru atomi	11,6
Oxigen	20,0	Ciclu de cinci atomi	8,5
Sulf	48,2	Ciclu de șase atomi	6,1
Fluor	25,7	Esteri	3,2
Clor	54,3	Legătură semipolară	1,6
Crom	68,0	Legătură monoelectronică	11,6
Iod	91,0		

*) S. Sudgen, J. Chem. Soc., 1177 (1924).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 15

Valorile susceptibilităţilor atomice şi incrementelor cîtorva legături simple*)

Hidrogen	−2,93
Carbon	−6,00
Azot	
în catene deschise	−5,57
în cicluri	−4,61
în monoamide	−1,54
în diamide şi imide	−2,11
Oxigen	
legat de carbon	+1,73
în grupa carboxil	−3,36
Fluor	−11,5
Clor	−20,1
Brom	−30,6
Iod	−45
Sulf	−15,0
Fosfor	−26,3

Incrementele pentru unele legături foarte simple au următoarele valori

	$\lambda \cdot 10^6$		$\lambda \cdot 10^6$
$>C=C<$	+5,5	C_I**	−0,24
$>C=C-C=C<$	+10,6	C_{II}**	−3,1
$CH_2=CH-CH_2-$	+4,5	C_{III}**	−4,0
$-N=N-$	+1,8	$>C-Cl$	+3,1
$-N=O$	+1,7	$>C-Br$	+4,1
C terţiar	−1,29	$>C-I$	+4,1
C cuaternar	−1,54	$>C<^{Cl}_{Cl}$	+1,4

*) V. Klemm, Магнетохимия, p. III, ГНТИ, 1939. В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул АН СССР, Москва, 1946, 291.

**) C_I corespunde poziţiei atomului de carbon aparţinînd unui singur nucleu dintru-un compus aromatic, C_{II} şi C_{III} corespund atomilor care intră simultan în două, respectiv în trei nuclee. Semnul minus arată diamagnetism, semnul plus arată paramagnetism.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

CAPITOLUL I

1. А. М. Бутлеров, *Избранные работы по органической химии*, ed. Acad. Sci. U.R.S.S., 1951, 71—72.
2. ibid., p. 72.
3. ibid., p. 412.
4. ibid., p. 494.
5. Д. И. Менделеев, *Opere* vol. *XV* ed. Acad. Sci. U.R.S.S., 1949, 297.
6. А. М. Бутлеров, *Избранные работы по органической химии*, ed. Acad. Sci. U.R.S.S., 1951, 425.
7. А. М. Бутлеров, *Основные понятия химии*, СПб, 1886, 50.
8. А. М. Бутлеров, *Избранные работы по органической химии*, ed. Acad. Sci. U.R.S.S., 1951, 417—418.
9. В. В. Марковников, *Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в органических соединениях*, Kazan, 1869, 4.
10. ibid., p. 49 şi 62.
11. В. М. Татевский, *Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах*, ed. М.Г.У., 1953.
12. Р. П. Озеров, Успехи физических наук, **45**, 481 (1951).
13. Е. Завойский, Журн. физ., **9**, 211 (1945).
14. J. E. Wertz, Chem. Revs., **55**, 829 (1955).
15. B. Bleaney, K. W. H. Stevens, Reports on Progress in Physics, **46**, 107 (1953).
16. J. M. Hirshon, G. K. Fraenkel, Rev. Sci. Instruments, **26**, 34 (1955).
17. J. M. Hirshon, Disertaţie, Columbia University, New York, 1954.
18. G. K. Fraenkel, J. M. Hirshon, C. Walling, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3606, 1954.
19. E. M. Purull, H. S. Torrey, R. V. Pound, Phys. Rev., **69**, 37 (1946).
20. F. Bloch, W. W. Hausen, M. E. Packard, Phys. Rev., **69**, 127 (1946).
21. J. D. Robert, Ядерный магнитный резонанс. Применение в органической химии, ИЛ, Москва, 1960.
22. А. М. Беркенгейм, *Основы электронной химии органических соединений* (prelegeri ţinute în 1916).
23. E. O. Fischer, Angew. Chemie, **67**, 475 (1955).
24. E. O. Fischer, W. Pfab, Ztschr. Naturforsch., **76**, 377 (1952).
25. E. Ruch, E. O. Fischer, ibid., **76**, 676 (1952).
26. E. O. Fischer, Rec. trav. chim., **75**, 629 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

27. E. O. Fischer, Chem. and Ind., 153 (1956).
28. E. O. Fischer, Angew. Chem., **64**, 620 (1952).
29. E. Ruch, Ztschr. phys. Chem., **6**, 356 (1956).
30. E. Ruch, Rec. trav. chim., **75**, 638 (1956).
31. H. H. Jaffe, J. Chem. Phys., **21**, 156 (1953).
32. D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel, L. E. Sutton, J.Chem. Soc., 352 (1954).
33. W. Moffitt, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3386 (1954).
34. A. D. Liehr, C. J. Ballhausen, Acta chem. scand., II, 207 (1957).
35. И. П. Грагеров, Г. П. Миклухин, Д.А.Н. СССР, **62**, 79 (1948).
36. Linus Pauling, *The Nature of the Double Bond of Conjugated and Aromatic Molecules.* Conferință la simposiumul Kekulé, Londra, 1958, în cartea *Teoretical Organic Chemistry*, Butterworths, London, 1960.
37. А. Е. Чичибабин, *Исследования во вопросу о трехатомном углероде*, Москва, Tipografia universității, 1912.
38. I. W. Backer, W.S. Nathan, J. Chem. Soc., 1844 (1935).
39. E. D. Hughes, C. K. Ingold, N. A., Taher, J. Chem. Soc., 949 (1940).
40. A. Burawoy, E. Spinner, J. Chem. Soc., 3752 (1954).
41. V. Shiner, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1603 (1954).
42. W. Schubert, W. Sweeney, J. org. Chem., **21**, 119 (1956).
43. M. J. S. Dewar, H. N. Schmeising, Tetrahedron, **5**, 166 (1959).
44. J. E. Bloor, G. Gartside, Nature, **184**, 1313 (1959).
45. Б. М. Михайлов, Изв. АН. С.С.С.Р., ОХН (1960).
46. А. Н. Несмеянов, Ф. И. Луценко, Д.А.Н. С.С.С.Р., **59**, 707 (1948); А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Изв. АН. С.С.С.Р., ОХН, 1002 (1954).
47. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Е. Б. Ландор, Д.А.Н. С.С.С.Р., *63*, 326 (1948); А. Н. Несмеянов, В.А. Сазонова, Изв. АН. С.С.С.Р., ОХН, 422 (1949).
48. А. Н. Несмеянов, *Сопряжение простых связей*, Уч. зап. МГУ, 132, 1950, 5.
49. L. Pauling, *Природа химической связи*, Госхимиздат, 1947.
50. D. Wheland, *Теория резонанса и её применение в органической химии*, Издатинлит, 1948, 49.
51. *Состояние теории химического строения в органической химии.* Raportul comisiei secției de științe chimice a Academiei de științe a U.R.S.S., ed. Acad. Sci. U.R.S.S., 1954.
52. О. А. Реутов, *К вопросу о современном состоянии теории химического строения в органической химии.* Вопросы философии, **13**, 159. 1954,
53. Walter Hückel, *Химическая связь*, Издатинлит, 1959.
Walter Hückel, Journal für praktische Chemie, 5/4, 105 (1957).
v. și W. Hückel, *Structural Chemistry of inorganic Compounds*, **1**, Elsevier, Amsterdam, 1950.
54. L. Pauling, *Природа теории резонанса*, în cartea *Перспективы развития органической химии*, Издатинлит, 1959, 13.
Perspectives in Organic Chemistry, ed. A. Todd, Interscience Publishers, London, 1956.
55. C. A. Coulson, *Valence*, Oxford, 1952.
56. E. Hückel, Усп. хим., **5**, 589 (1936).
E. Hückel, Z. für Electrochem, 43, 752, 827 (1937); Z. Phys., **72**, 310 (1931).
57. V. A. Crawford, J. Chem. Soc., 2058 (1953).
58. E. Hückel, Z. Electrochem., **61**, 866 (1957).

Scanned with OKEN Scanner

59. C. Sandorfy, R. Daudel, Compt. rend., **238**, 93 (1954);
C. Sandorfy, Canad. J. Chem., **33**, 1337 (1955).
60. C. K. Ingold, *Принципы электронной теории органических реакций*. Culegerea *Электронная теория в органической химии*, ГОНТИ, 1936, 172.
61. C. K. Ingold, *Механизм реакций и строение органических соединений*, Издатинлит, 1959.
62. А. И. Штенштейн, *Теория кислот и оснований*. Госхимиздат, 1949.
63. Moeller, *Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1952, 306—335.
64. Luder, Zuffanti, *The Electronic Theory of Acids and Bases*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1946, 1—106.
65. Deyrup, J. Am Chem. Soc., **56**, 60 (1934).
66. Hammett, Deyrup, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4239 (1932).
67. Н. А. Измаилов, *Raport la a doua conferință unională de electrochimie*, Kiew, 1948.
68. J. B. Conant, G. W. Wheland, W. K. Mc Ewen, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1212 (1932); **58**, 1124 (1936); **63**, 3321 (1941). Kraus, R. sen, **47**, 2739 (1925).
69. П. Й. Шорыгин, Ber., **43**, 1938 (1910).
70. v. referatul Gillespie, Leisten, Guart. Revs., **8**, 40 (1954).
71. Gillespie, J. Chem. Soc., 2542 (1950); Newman, Deno, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3561 (1951).
72. Kilpatrick, Luborski, J. Am. Chem. Soc., **75**, 577 (1953).
73. C. K. Ingold Raisin, Silsin, J. Chem. Soc., 1637 (1936).
74. Я. М. Варшавский, А. И. Шатенштейн, ДАН СССР, **95**, 297 (1954).
75. G. N. Lewis, *Valence and Structure of Atoms and Molecules*, 1923, 138.
76. G. N. Lewis, J. Frankl. Inst., **226**, 292 (1938).
77. Кондаков, Chem. Zentr., **I**, 3287 (1930).
78. Chatt, Wilkins, Nature, **165**, 859 (1950).
79. Brass, Tengler, Ber., **64 B**; 1650 (1931).
80. Rundle, Goring, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5337 (1950).
81. Brown, Brady, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3570 (1952).
82. W. F. Luder, S. Zuffanti, *Electronic Theory of Acids and Bases*, 1946; Chem. Revs., **27**, 547, (1940); **34**, 345 (1944) J. Chem. Educ., **19**, 24 (1942); **21**, 485 (1944); J. Am. Chem. Soc., **66**, 524 (1944).

CAPITOLUL II

1. E. Hughes, C. Ingold, C. J. Patel, J. Chem. Soc., 526 (1933).
2. E. Hughes, C. Ingold, U. Shapiro, J. Chem. Soc., 225 (1936); 1177 (1937).
3. E. Hughes, J. Chem. Soc., 225 (1935); K. Cooper, E. Hughes, J. Chem. Soc., 1183 (1937).
4. L. Bateman, K. Cooper, E. Hughes, C. Ingold, J. Chem. Soc., 925 (1940).
5. E. Hughes, Trans. Faraday Soc., **37**, 612 (1941).
6. S. Olivier, Weber, Rec. Trav. Chim. **53**, 869, 891 (1934).
7. A. Ward, J. Chem. Soc., 2285 (1927); N. Farinacci, L. Hammet, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2542 (1937); L. Bateman, E. Hughes, C. Ingold, ibid., **60**, 380 (1938), E. Hughes, C. Ingold, N. Taker, J. Chem. Soc., 949 (1940); M. Church, E. Hughes, C. Ingold, ibid., 966 (1940).
8. J. Gleave, E. Hughes, C. Ingold, J. Chem. Soc., 236 (1935).
9. L. Bateman, E. Hughes, J. Chem. Soc., 1187 (1937); 935 (1940).
10. L. Bateman, M. Church, E. Hughes, C. Ingold, C. Taher, J. Chem. Soc., 979 (1940).

Scanned with OKEN Scanner

55. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, А. Н. Абрамова, Изв. А.Н. С.С.С.Р., О.Х.Н., 647 (1946).
56. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. К. Кочетков, Изв. А.Н. С.С.С.Р.,О.Х.Н., 127 (1948).
57. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. К. Кочетков, Изв. А.Н. С.С.С.Р., О.Х.Н., 445 (1948).
58. K. Hoffmann, J. Sand, Ber., **33**, 1340, 1359, 2692 (1900).
59. W. Schoeller, W. Schrauth, W. Essers, Ber., **46**, 2864 (1913).
60. А. Н. Несмеянов, М. И. Батуев, А. Е. Борисов, Изв. А.Н. С.С.С.Р., О.Х.Н., 567 (1949).
61. K. Meyer, Ber., **45**, 2846 (1912); **47**, 826 (1914).
62. М. И. Кабачник, *Таутомерное равновесие и псевдомерия*, în *Проблемы механизма органических реакций*. Изв. А.Н. С.С.С.Р., 1954, 126.
63. O. Dimroth, Lieb. Ann., **377**, 134 (1910); **399**, 93 (1913).
64. А. И. Бродский, phys. Chem. **121**, I, 26 (1926).
65. М. И. Кабачник, Д.А.Н. С.С.С.Р., **83**, 407 (1952).
66. J. N. Brönsted, Z. phys. Chem., A **169**, 32 (1934).
67. Н. А. Измайлов, Ж.Ф.Х., **24**, 321 (1950).
68. А. И. Шатенштейн, *Теория кислот и оснований*. Госхимиздат, 1949, 144 şi următoarele.
69. М. И. Кабачник, Д.А.Н. С.С.С.Р., **86**, 859 (1952).
70. L. Knorr, Lieb. Ann., **306**, 332 (1899).
71. C. Ingold, J. Thorpe, *Some New Aspects of Tautoomerism*, 1923 цит. по Дж. Бекер, *Таутомерия*, О.Н.Т.И., 1937, 11.
72. В. Хюккель, *Теоретические основы органической химии*, изд. ИЛ, М. 1955, 271—288.
73. А. Е. Чичибабин и сотр., Ж.Р.Ф.Х.О., **53**, 193, 213 (1921); **58**, 400, 406, 421 (1926); Ber., **54**, 814, 822 (1921); **55**, 998 (1922); **57**, 2092 (1924); **58**, 1704, 1708, 1712 (1925); **59**, 2048, 2055 (1926); **60**, 1607 (1927).
74. Я. Л. Гольфарь, О. Н. Сеткина, Я. Л. Данюшевский, Ж.О.Х., **18**, 124, 132 (1948).

Scanned with OKEN Scanner

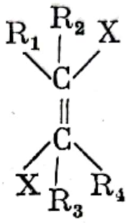
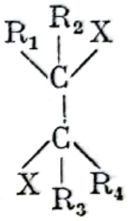
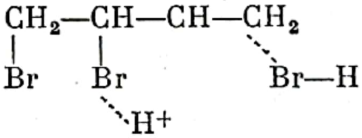
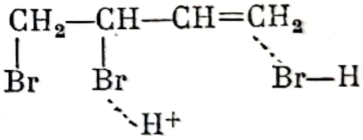
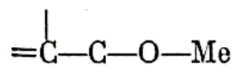
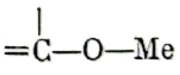
Redactor responsabil: HARIETA TURCU
Tehnoredactor: VICTORIA TRICULESCU

Dat la cules 08.06.1963. Bun de tipar 03.07.1964. Apărut 1964. Tiraj 2330+20 legate. Hîrtie velină de 63 g/m², 700×1000. Coli editoriale 42,89. Coli de tipar 36. A 3512/8. C. Z. pentru bibliotecile mari și bibliotecile mici 547.

Întreprinderea Poligrafică „13 Decembrie 1918", B-dul Ilie Pintilie 58—60, București — R.P.R., comanda nr. 1235.

Scanned with OKEN Scanner

E R A T Ă

Pag.	*rîndul*	*în loc de*	*se va citi*
96	în tabelă, rîndul 2 de jos	:Ä̈l:	:Äl
116	6	recunoaşterea	necunoaşterea
204	al doilea rînd de formule		
236	3 şi 5 de jos	propiolic	propionic
313	al doilea rînd de formule	$Hg_{22}I$	Hg_2I_2
391	al doilea rînd de formule	$H:C_6H_4X$	$H:C_6H_4X$
409	al doilea rînd de formule	substituţie meta	substituţie orto
506	al treilea rînd de formule		
521	2 de jos		

Scanned with OKEN Scanner